



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

REQUEST FOR PRIORITY		ATTORNEY DOCKET NO. 70020.0058US01	
		U.S. APPLICATION SERIAL NO. 10/743,809	CONFIRMATION NO. 1719
		FILING DATE December 24, 2003	
INVENTOR(S) Eiji YONEDA et al.		EXAMINER (If known) Rosemary Ashton	ART UNIT (If known) 1752
TITLE OF APPLICATION ONIUM SALT COMPOUND AND RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION			

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Patent Application Serial No. , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial No. , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed application(s) to which they might be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.


In the matter of the above-identified application, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

Country	Application Number	Filing Date
JAPAN	2002-373531	December 25, 2002
JAPAN	2002-373625	December 25, 2002
JAPAN	2003-182089	June 26, 2003
JAPAN	2003-315010	September 8, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s):

- ☒ are submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the final fee.
- ☐ were filed in prior application Serial Number , filed .
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application No. .
- ☐ Application Serial No(s) was/were filed in prior application Serial No. , filed .
- ☐ Application Serial No(s) .
- ☐ is/are submitted herewith.
- ☐ will be submitted prior to payment of the final fee.

Respectfully submitted,
MERCHANT & GOULD, P.C.


Steven B. Kelber
Registration No. 30,073

Christopher W. Raimund
Registration No. 47,258

January 6, 2006
Date

P.O. Box 2903
Minneapolis, Minnesota 55402-0903
Telephone No. (202) 326-0300
Facsimile No. (202) 326-0778

23552
Patent & Trademark Office

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 7 3 5 3 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 7 3 5 3 1]

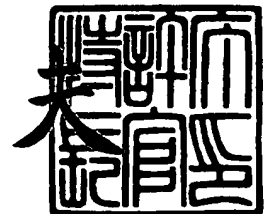
願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 2 6 7 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 SRR10184

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004
H01L 21/027
H01L 21/30
C07C317/12
C07C317/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 米田 英司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西村 幸生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 王 勇

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100985

【弁理士】

【氏名又は名称】 福沢 俊明

【電話番号】 03-5570-2185

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044428

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9116687

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

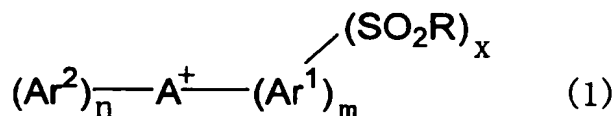
【発明の名称】 感放射線性酸発生剤、オニウム塩化合物およびポジ型感放射線性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン部分が下記一般式 (1) で表されるオニウム塩化合物を少なくとも 1 種含有することを特徴とするフォトレジスト用感放射線性酸発生剤。

。

【化 1】



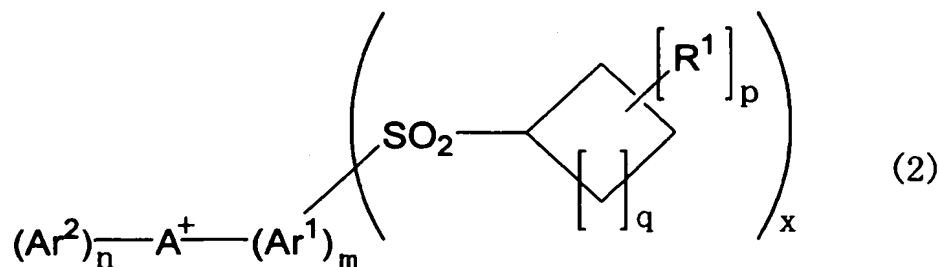
〔一般式 (1) において、A はヨウ素原子または硫黄原子を示し、A がヨウ素原子の場合、m は 1 または 2、n は 0 または 1 で、 $(m+n) = 2$ を満たし、x は 1 ~ 10 の整数であり、A が硫黄原子の場合、m は 1 ~ 3 の整数、n は 0 ~ 2 の整数で、 $(m+n) = 3$ を満たし、x は 1 ~ 15 の整数であり、 Ar^1 および Ar^2 は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数 3 ~ 20 の 1 価の複素環式基を示すか、あるいは Ar^1 と Ar^2 が相互に結合して、式中の A^+ と共に原子数 3 ~ 8 の環状構造を有する基を形成しており、x 個の $-\text{SO}_2\text{R}$ 基は m 個の Ar^1 基の 1 つ以上に結合しており、R は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の原子数 3 ~ 20 の 1 価の複素環式基または $-\text{N}(\text{R}')_2$ 基 (但し、各 R' は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数 3 ~ 20 の 1 価の複素環式基を示すか、あるいは 2 個の R' が相互に結合して、式中の窒素原子

と共に原子数 3～8 の環状構造を有する基を形成している。)を示す。]

【請求項 2】 一般式 (1) 中の A が硫黄原子である、請求項 1 に記載のフォトレジスト用感放射線性酸発生剤。

【請求項 3】 カチオン部分が下記一般式 (2) で表されるオニウム塩化合物。

【化 2】

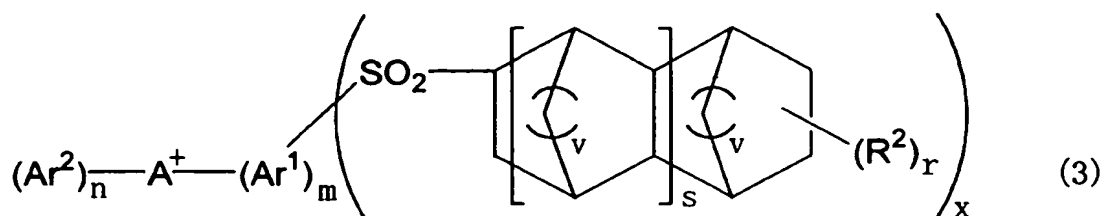


〔一般式 (2) において、A、Ar¹、m、Ar²、n および x は一般式 (1) におけるそれぞれ A、Ar¹、m、Ar²、n および x と同義であり、R¹ は置換もしくは非置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6～20 の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の原子数 3～20 の 1 価の複素環式基または -N(R'')₂ 基 (但し、各 R'' は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6～20 の 1 価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数 3～20 の 1 価の複素環式基を示すか、あるいは 2 個の R'' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数 3～8 の環状構造を有する基を形成している。)を示し、p は 0～16 の整数であり、q は 0～8 の整数である。〕

【請求項 4】 一般式 (2) 中の A が硫黄原子である、請求項 3 に記載のオニウム塩化合物。

【請求項 5】 カチオン部分が下記一般式 (3) で表されるオニウム塩化合物。

【化 3】

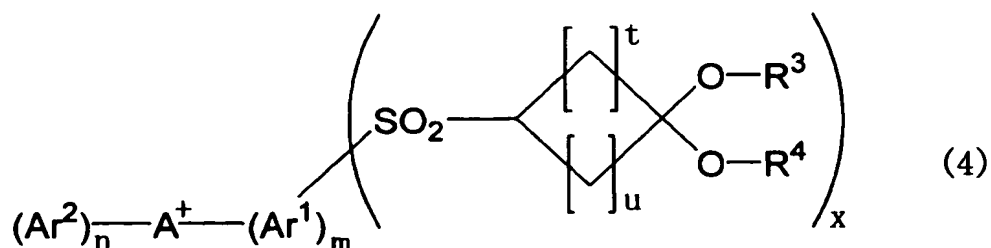


〔一般式 (3) において、A、 Ar^1 、 m 、 Ar^2 、 n および x は一般式 (1) におけるそれぞれ A、 Ar^1 、 m 、 Ar^2 、 n および x と同義であり、 R^2 は置換もしくは非置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6～20 の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の原子数 3～20 の 1 価の複素環式基または $-\text{N}(\text{R}''')_2$ 基 (但し、各 R''' は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2～20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6～20 の 1 価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数 3～20 の 1 価の複素環式基を示すか、あるいは 2 個の R''' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数 3～8 の環状構造を有する基を形成している。) を示し、 r は 0～6 の整数であり、 s は 0～5 の整数であり、各 v は相互に独立に 1～3 の整数である。〕

【請求項 6】 一般式 (3) 中の A が硫黄である、請求項 5 に記載のオニウム塩化合物。

【請求項 7】 カチオン部分が下記一般式 (4) で表されるオニウム塩化合物。

【化 4】



〔一般式(4)において、 A 、 Ar^1 、 m 、 Ar^2 、 n および x は一般式(1)におけるそれぞれ A 、 Ar^1 、 m 、 Ar^2 、 n および x と同義であり、 R^3 および R^4 は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは R^3 と R^4 が相互に結合して、式中の1個の炭素原子および2個の酸素原子と共に原子数4～10の環状構造を有する基を形成しており、 t および u はそれぞれ0～5の整数で、 $(t+u) \geq 1$ を満たす。〕

【請求項8】 一般式(4)中の A が硫黄である、請求項7に記載のオニウム塩化合物。

【請求項9】 請求項3～8の何れかに記載のオニウム塩化合物からなる感放射線性酸発生剤。

【請求項10】 (A) 請求項1または請求項2に記載のフォトレジスト用感放射線性酸発生剤および請求項9に記載の感放射線性酸発生剤の群から選ばれる少なくとも1種を必須成分とする感放射線性酸発生剤、並びに(B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項11】 さらに(C) 酸拡散制御剤を含有することを特徴とする、請求項10に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族炭化水素基あるいは複素環式基に結合したスルホン構造を有するオニウム塩化合物からなり、活性放射線、例えば、 KrF エキシマレーザー、 ArF エキシマレーザー、 F_2 エキシマレーザー、EUV等に代表される(超)遠紫外線、電子線の如き各種の放射線に感応する(フォトレジスト用)感放射線性酸発生剤、当該感放射線性酸発生剤等として有用な新規なオニウム塩化合物、並びに当該(フォトレジスト用)感放射線性酸発生剤を含有し、集積回路素子の製造に代表される微細加工に有用なポジ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野では、より高い集積度を得るために、 $0.30\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。そして、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線として i 線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、 $0.30\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。

このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができ、これらのうち、特に、KrFエキシマレーザー（波長 248nm ）、ArFエキシマレーザー（波長 193nm ）、 F_2 エキシマレーザー（波長 157nm ）あるいはEUV（波長 13nm 等）等の（超）遠紫外線、および電子線等が注目されている。

【0003】

前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性基で保護された酸性官能基を有する成分と、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。例えば特許文献1には、カルボキシル基あるいはフェノール性水酸基を t-ブトキシカルボニル基で保護した重合体および感放射線性酸発生剤を含有する化学増幅型感放射線性組成物が開示されている。該組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中の t-ブトキシカルボニル基が解離して、カルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性官能基を形成する結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

しかしながら、従来の化学増幅型感放射線性組成物に使用されている感放射線性酸発生剤では、感度が不十分のものがほとんどであり、また従来最も感度が高いとされるスルホニウム塩化合物では耐塩基性が非常に低く、組成物の貯蔵安定

性に大きな問題があり、またレジストとしてのプロセス安定性を改善をする塩基性添加剤成分である酸拡散抑制剤の種類も制限されるという欠点がある。

【0004】

【特許文献1】

特開昭59-45439号公報

【0005】

そこで、耐塩基性が高く保存安定性に極めて優れ、かつ高感度な、より優れた感放射線性酸発生剤の開発が強く求められている。

【0006】

また、特許文献2や非特許文献1には、芳香族環に結合したスルホニル構造を有するスルホニウム塩化合物がカチオン機構による光重合開始剤として有用であることも報告されているが、脂環族環に結合したスルホニル構造を有するスルホニウム塩化合物については、従来合成されていない。

【0007】

【特許文献2】

特開昭63-36332号公報

【非特許文献1】

J. of Polymer Sci., Polymer Chemistry Edition, Vol.18, p.2697-2714 (1980)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来技術における前記実状に鑑みてなされたものであり、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV等に代表される（超）遠紫外線、電子線の如き各種の放射線に感応し、優れた保存安定性を有するとともに、高感度で高解像度の化学増幅型フォトレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に使用される新規な（フォトレジスト用）感放射線性酸発生剤を提供することにある。また、本発明の別の課題は、前記放射線に感応し、優れた保存安定性を有するとともに、高感度で高解像度の化学増幅型フォトレジストをもたらさうる感放射線性酸発生剤として

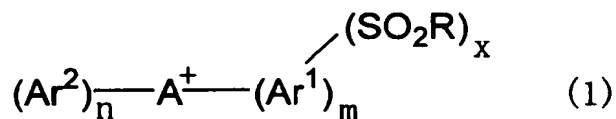
好適なオニウム塩化合物、当該（フォトレジスト用）感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

本発明によると、前記課題は、第一に、カチオン部分が下記一般式（1）で表されるオニウム塩化合物（以下、「オニウム塩化合物（1）」という。）を少なくとも1種含有することを特徴とするフォトレジスト用感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（A1）」という。）、によって達成される。

【0010】

【化5】



【0011】

〔一般式（1）において、Aはヨウ素原子または硫黄原子を示し、Aがヨウ素原子の場合、mは1または2、nは0または1で、 $(m+n)=2$ を満たし、xは1～10の整数であり、Aが硫黄原子の場合、mは1～3の整数、nは0～2の整数で、 $(m+n)=3$ を満たし、xは1～15の整数であり、 Ar^1 および Ar^2 は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数3～20の1価の複素環式基を示すか、あるいは Ar^1 と Ar^2 が相互に結合して、式中の A^+ と共に原子数3～8の環状構造を有する基を形成しており、x個の $-\text{SO}_2\text{R}$ 基はm個の Ar^1 基の1つ以上に結合しており、Rは置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の原子数3～20の1価の複素環式基または $-\text{N}(\text{R}')_2$ 基（但し、各 R' は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～2

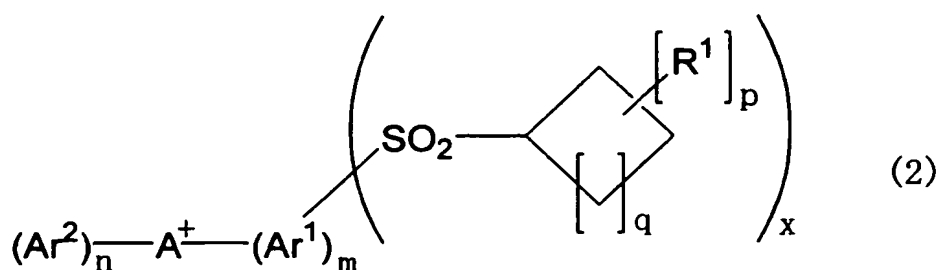
0 の 1 価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数 3 ～ 20 の 1 価の複素環式基を示すか、あるいは 2 個の R' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数 3 ～ 8 の環状構造を有する基を形成している。) を示す。]

【0012】

本発明によると、前記課題は、第二に、
カチオン部分が下記一般式 (2) で表されるオニウム塩化合物 (以下、「オニウム塩化合物 (2)」という。)、
によって達成される。

【0013】

【化 6】



【0014】

[一般式 (2) において、A、Ar¹、m、Ar²、n および x は一般式 (1) におけるそれぞれ A、Ar¹、m、Ar²、n および x と同義であり、R¹ は置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の原子数 3 ～ 20 の 1 価の複素環式基または -N(R'')₂ 基 (但し、各 R'' は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数 3 ～ 20 の 1 価の複素環式基を示すか、あるいは 2 個の R'' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数 3 ～ 8 の環状構造を有する基を形成している。) を示し、p は 0 ～ 16 の整数であり、q は 0 ～ 8 の整数である。]

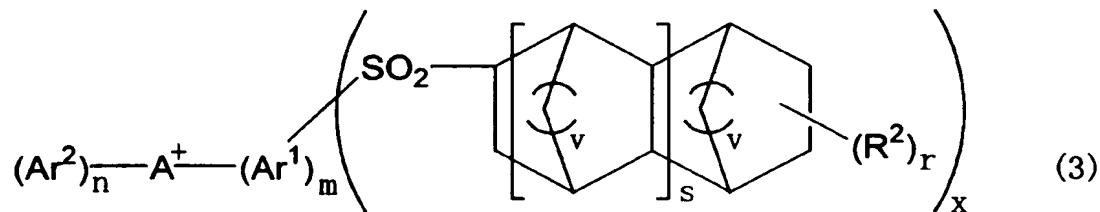
以下では、感放射線性酸発生剤として使用されるオニウム塩化合物（２）を、「酸発生剤（Ａ２）」ともいう。

【0015】

本発明によると、前記課題は、第三に、
カチオン部分が下記一般式（３）で表されるオニウム塩化合物（以下、「オニウム塩化合物（３）」という。）、
によって達成される。

【0016】

【化 7】



【0017】

〔一般式（３）において、 A 、 Ar^1 、 m 、 Ar^2 、 n および x は一般式（１）におけるそれぞれ A 、 Ar^1 、 m 、 Ar^2 、 n および x と同義であり、 R^2 は置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数２～２０のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の原子数３～２０の１価の複素環式基または $-N(R''')_2$ 基（但し、各 R''' は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数２～２０のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基または置換もしくは非置換の原子数３～２０の１価の複素環式基を示すか、あるいは２個の R''' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数３～８の環状構造を有する基を形成している。）を示し、 r は０～６の整数であり、 s は０～５の整数であり、各 v は相互に独立に１～３の整数である。〕

以下では、感放射線性酸発生剤として使用されるオニウム塩化合物（３）を、

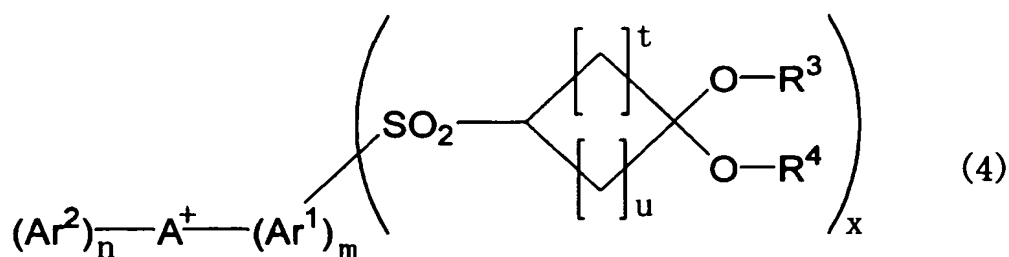
「酸発生剤 (A3)」ともいう。

【0018】

本発明によると、前記課題は、第四に、
カチオン部分が下記一般式 (4) で表されるオニウム塩化合物 (以下、「オニウム塩化合物 (4)」という。)、
によって達成される。

【0019】

【化8】



【0020】

[一般式 (4) において、A、Ar¹、m、Ar²、n および x は一般式 (1) におけるそれぞれ A、Ar¹、m、Ar²、n および x と同義であり、R³ および R⁴ は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数 1～20 のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基を示すか、あるいは R³ と R⁴ が相互に結合して、式中の 1 個の炭素原子および 2 個の酸素原子と共に原子数 4～10 の環状構造を有する基を形成しており、t および u はそれぞれ 0～5 の整数で、(t+u) ≥ 1 を満たす。]

以下では、感放射線性酸発生剤として使用されるオニウム塩化合物 (4) を、「酸発生剤 (A4)」ともいう。

【0021】

本発明によると、前記課題は、第五に、
オニウム塩化合物 (2)、オニウム塩化合物 (3) またはオニウム塩化合物 (4) からなる感放射線性酸発生剤、
によって達成される。

【0022】

本発明によると、前記課題は、第六に、

(A) 酸発生剤 (A1) ~ (A4) の群から選ばれる少なくとも1種を必須成分とする感放射線性酸発生剤、並びに (B) 酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物、
によって達成される。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について詳細に説明する。

酸発生剤 (A1) ~ (A4)

ここでは、酸発生剤 (A1) およびオニウム塩化合物 (2) ~ (4) の共通事項について説明する。

一般式 (1) ~ (4) において、Aは硫黄原子が好ましく、またxは1~3が好ましい。

【0024】

一般式 (1) ~ (4) において、 Ar^1 および Ar^2 の非置換の炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6~12、さらに好ましくは6~10、特に好ましくは6~8である。

前記1価の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、o-トルイル基、m-トルイル基、p-トルイル基、ベンジル基、o-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、p-メチルベンジル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、5,5-キシリル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、9-アントリル基等を挙げることができる。

【0025】

また、 Ar^1 および Ar^2 の非置換の原子数3~20の1価の複素環式基は、複素環中に窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を1個以上あるいは1種以上含む基であり、該1価の複素環式基の原子数は、好ましくは4~12、さらに好ましくは5~10、特に好ましくは5~7である。

前記 1 価の複素環式基の具体例としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、5-イミダゾリル基、2-モルホリニル基、3-モルホリニル基、2-ピペリジニル基、3-ピペリジニル基、4-ピペリジニル基、2-ピロリジニル基、3-ピロリジニル基等を挙げることができる。

【0026】

また、 Ar^1 および Ar^2 の置換の炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基および置換の原子数 3 ~ 20 の 1 価の複素環式基における置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキシ基 (=O)、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等)、炭素数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基 (例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等)、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等)、シアノ基、炭素数 2 ~ 5 のシアノアルキル基 (例えば、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等)、炭素数 2 ~ 5 のアルキルカルボニルオキシ基 (例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基等)、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等)、炭素数 3 ~ 10 のアルコキシカルボニルアルコキシ基 (例えば、メトキシカルボニルメトキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基、t-ブトキシカルボニルメトキシ基等)、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子等)、炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基 (例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等) 等を挙げることができる。

これらの置換基は、 Ar^1 および Ar^2 中にそれぞれ 1 個以上あるいは 1 種以上存在することができる。

【0027】

また、一般式(1)でいう「 A_r^1 と A_r^2 は相互に結合して、一般式(1)中の A^+ と共に原子数3～8の環状構造を有する基を形成しており」とは、 A_r^1 および A_r^2 からそれぞれ1個の原子または1個の基を除去して形成された2つの残基が直接結合するか、該2つの残基が他の2価の原子(例えば、酸素原子、硫黄原子等)または2価の結合基(例えば、メチレン基、1,1-エチレン基、1,2-エチレン基等のアルキレン基や、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基等)を介して結合することにより、一般式(1)中の A^+ と共に原子数3～8の環状構造を有する基を形成しているという意味である。

この場合、該環状構造の原子数は、 A^+ を含めて、好ましくは5～6である。

一般式(1)～(4)中に複数存在する A_r^1 および A_r^2 はそれぞれ、相互に同一でも異なってもよい。

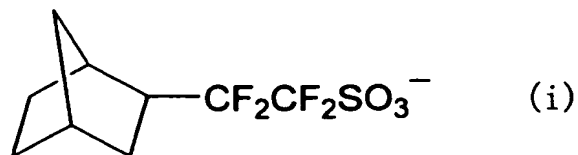
【0028】

また、酸発生剤(A1)～(A4)におけるアニオン部分としては、例えば、スルホン酸アニオン、 MX_a^- (但し、Mはほう素原子、燐原子、砒素原子またはアンチモン原子を示し、Xはハロゲン原子を示し、aは4～6の整数である。)、ハロゲンアニオン、過塩素酸アニオン、硝酸アニオン、りん酸アニオン、フルオロりん酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン等を挙げることができる。

これらのアニオンのうち、特にスルホン酸アニオンが好ましく、その具体例としては、 $CH_3SO_3^-$ 、 $n-C_4H_9SO_3^-$ (n-ブタンスルホン酸アニオン)、 $n-C_8H_{17}SO_3^-$ (n-オクタンスルホン酸アニオン)、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ (p-トルエンスルホン酸アニオン)、 $CF_3SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ (ノナフルオローn-ブタンスルホン酸アニオン)、 $n-C_8F_{17}SO_3^-$ (パーフルオローn-オクタンスルホン酸アニオン)、下記式(i)で表されるスルホン酸アニオン(以下、「スルホン酸アニオン(i)」という。)等を挙げることができ、特に好ましくは、 $CF_3SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、スルホン酸アニオン(i)等である。

【0029】

【化 9】



【0030】

酸発生剤 (A1)

一般式 (1) において、R および R' の非置換の炭素数 1～20 のアルキル基の炭素数は、好ましくは 1～18、さらに好ましくは 1～15、特に好ましくは 1～12 である。

前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、t-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基等を挙げることができる。

【0031】

また、R および R' の非置換の炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基の炭素数は、好ましくは 3～18、さらに好ましくは 3～12、特に好ましくは 3～8 である。

前記 1 価の脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、3-メチル-1-アダマンチル基、3-メチル-3-アダマンチル基、3-エチル-1-アダマンチル基、3-エチル-3-アダマンチル基、3-n-ブチル-1-アダマンチル基、3-n-ブチル-3-アダマンチル基等の炭素数 6～20 の有橋脂環式炭化水素基等を挙げることができる。

【0032】

また、R および R' の炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基の炭素数は、好ましくは 2 ～ 18、さらに好ましくは 2 ～ 15、特に好ましくは 2 ～ 12 である。

前記アルケニル基の具体例としては、ビニル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基等を挙げることができる。

【0033】

また、R および R' の非置換の炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは 6 ～ 12、さらに好ましくは 6 ～ 10、特に好ましくは 6 ～ 8 である。

前記 1 価の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、o-トルイル基、m-トルイル基、p-トルイル基、ベンジル基、o-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、p-メチルベンジル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、5,5-キシリル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、9-アントリル基等を挙げることができる。

【0034】

また、R および R' の非置換の原子数 3 ～ 20 の 1 価の複素環式基は、複素環中に窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を 1 個以上あるいは 1 種以上含む基であり、該 1 価の複素環式基の原子数は、好ましくは 4 ～ 12、さらに好ましくは 5 ～ 10、特に好ましくは 5 ～ 7 である。

前記 1 価の複素環式基の具体例としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、5-イミダゾリル基、2-モルホリニル基、3-モルホリニル基、2-ピペリジニル基、3-ピペリジニル基、4-ピペリジニル基、2-ピロリジニル基、3-ピロリジニル基等を挙げることができる。

【0035】

また、R および R' の置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換の炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、置換の炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基および置換の原子数 3 ～ 20 の 1 価の複素環式基の置換基としては、例えば、前記 Ar¹ および Ar² の置換の炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基およ

び置換の原子数 3 ～ 20 の 1 価の複素環式基について例示した置換基と同様のものを挙げることができる。これらの置換基は、R および R' 中にそれぞれ 1 個以上あるいは 1 種以上存在することができる。

【0036】

また、一般式 (1) 中の $-N(R')_2$ 基についていう「2 個の R' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数 3 ～ 8 の環状構造を有する基を形成している」とは、2 個の R' からそれぞれ 1 個の原子または 1 個の基を除去して形成された 2 つの残基が直接結合するか、該 2 つの残基が他の 2 価の原子（例えば、酸素原子、硫黄原子等）または 2 価の結合基（例えば、メチレン基、1, 2-エチレン基等のアルキレン基や、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基等）を介して結合することにより、式中の窒素原子と共に原子数 3 ～ 8 の環状構造を有する基を形成しているという意味である。

この場合、該環状構造の原子数は、式中の窒素原子を含めて、好ましくは 5 ～ 6 である。

【0037】

R および R' の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、t-ドデシル基、n-ヘキサドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基、p-トルイル基、ベンジル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-オクチル基、メトキシカルボニルジフルオロメチル基、カンホロイル基等を挙げるることができる。

また、R としては、 $-N(R')_2$ 基も好ましく、さらに好ましくは、 $-N(CH_3)_2$ 基、 $-N(C_2H_5)_2$ 基等である。

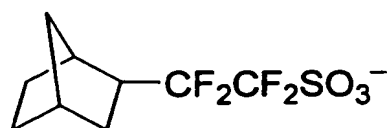
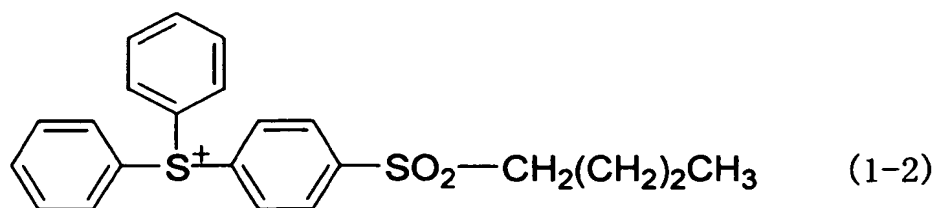
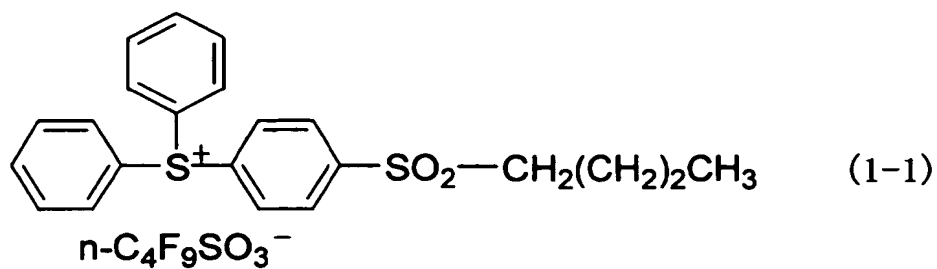
一般式 (1) において、複数存在する R は相互に同一でも異なってもよい。

【0038】

オニウム塩化合物 (1) の好ましい具体例としては、下記式 (1-1) ～ (1-14) で表される化合物等を挙げるることができる。

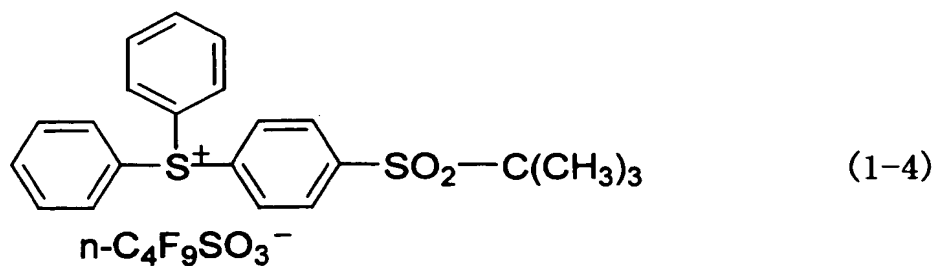
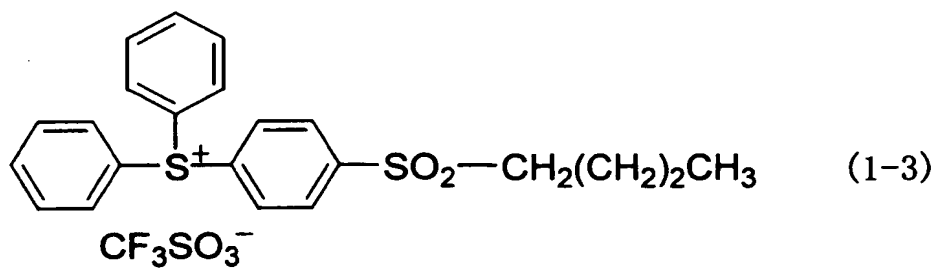
【0039】

【化10】



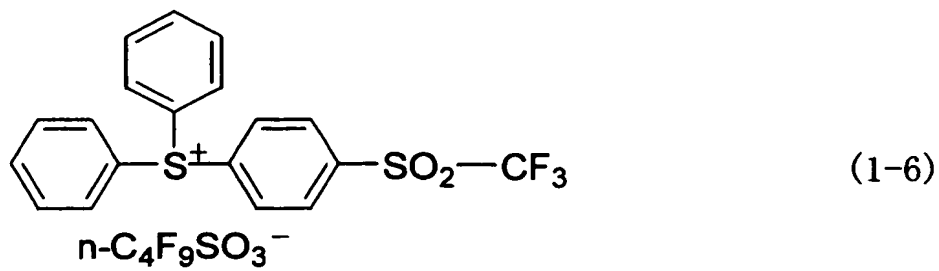
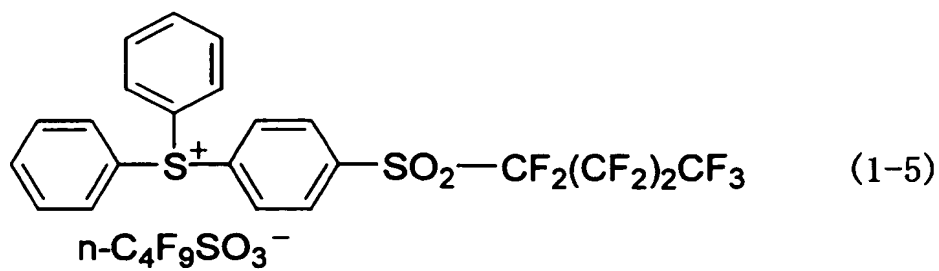
【0040】

【化11】



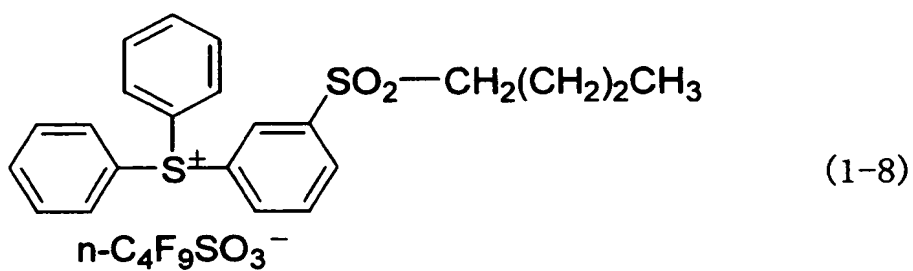
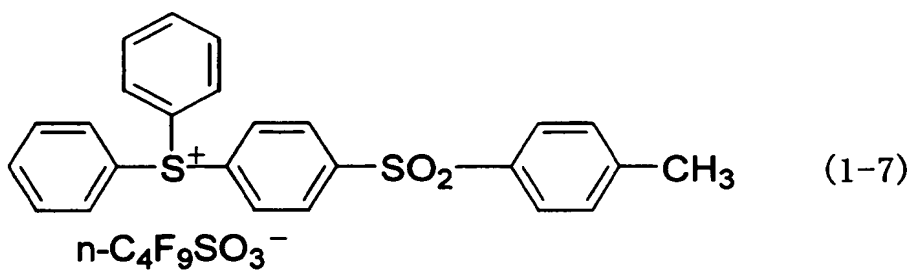
【0041】

【化 1 2】



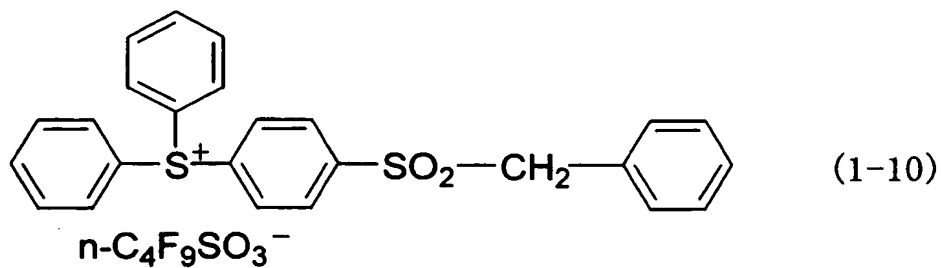
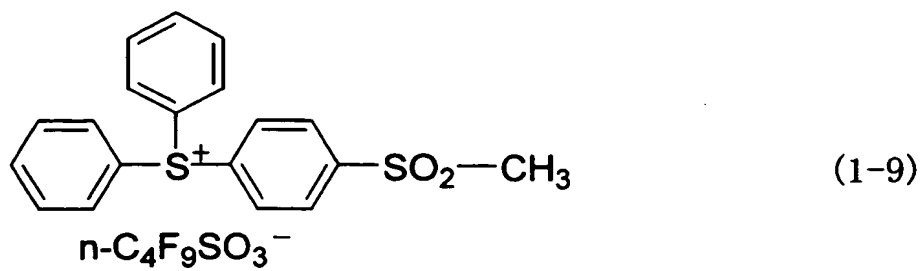
【0 0 4 2】

【化 1 3】



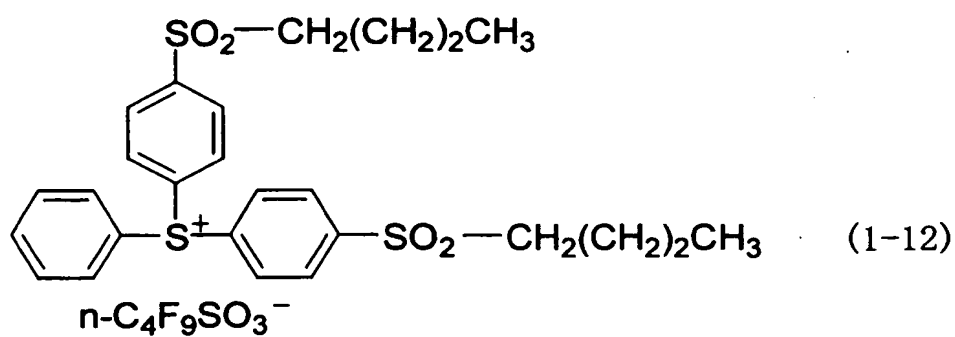
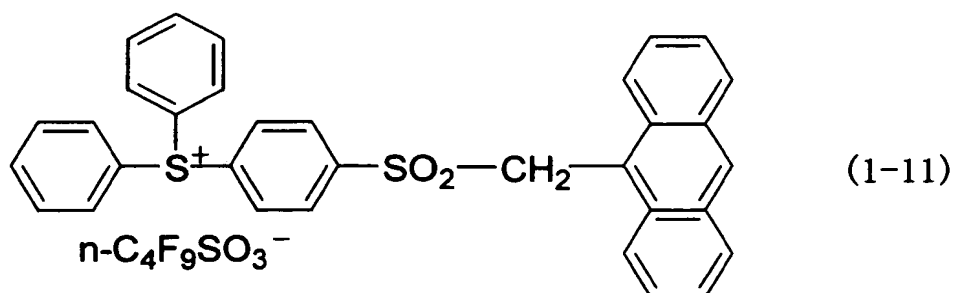
【0 0 4 3】

【化 1 4】



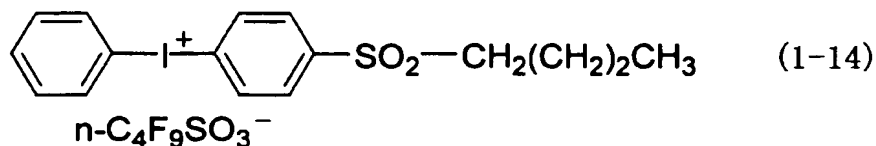
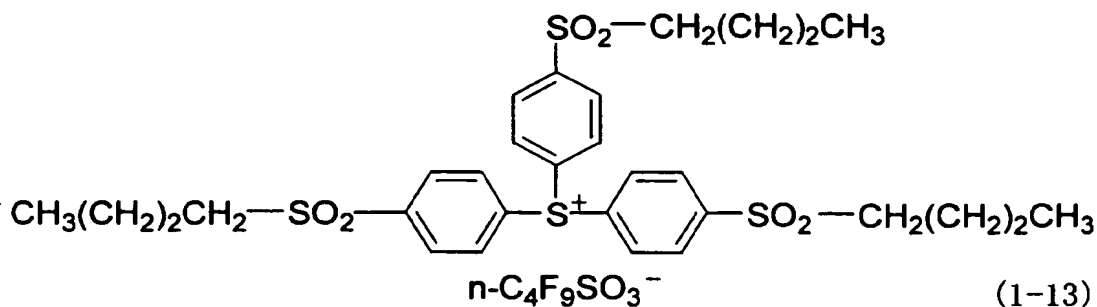
【0 0 4 4】

【化 1 5】



【0 0 4 5】

【化16】



【0046】

酸発生剤（A1）は、集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野に用いられる化学増幅型フォトレジストにおいて、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV等に代表される（超）遠紫外線、電子線の如き各種の放射線に感応する感放射線性酸発生剤として使用される。

【0047】

オニウム塩化合物（2）

一般式（2）において、R¹ およびR''の非置換の炭素数1～20のアルキル基、非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数2～20のアルケニル基、非置換の炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、非置換の原子数3～20の1価の複素環式基としては、例えば、前記一般式（1）におけるRおよびR'について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げる事ができる。

また、これらの基の置換基としては、前記Ar¹ およびAr²の置換の炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基および置換の原子数3～20の1価の複素環式基について例示した置換基と同様のものを挙げる事ができる。これらの置換基は、R¹ およびR''中にそれぞれ1個以上あるいは1種以上存在することができる。

【0048】

また、 R^1 の $-N(R'')_2$ 基について「2 個の R'' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数 3 ～ 8 の環状構造を有する基を形成している」とは、2 個の R'' からそれぞれ 1 個の原子または 1 個の基を除去して形成された 2 つの残基が直接結合するか、該 2 つの残基が他の 2 価の原子（例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）または 2 価の結合基（例えば、メチレン基、1, 2-エチレン基等のアルキレン基や、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基等）を介して結合することにより、式中の窒素原子と共に原子数 3 ～ 8 の環状構造を有する基を形成しているという意味である。

この場合、該環状構造の原子数は、式中の窒素原子を含めて、好ましくは 5 ～ 6 である。

【0049】

一般式 (2) において、 R^1 の好ましい具体例としては、前記一般式 (1) における R の好ましい具体例として挙げた基と同様のものを挙げることができる。また R'' の好ましい具体例としては、前記一般式 (1) における R' の好ましい具体例として挙げた基と同様のものを挙げることができる。

一般式 (2) において、複数存在する R^1 は相互に同一でも異なってもよい。

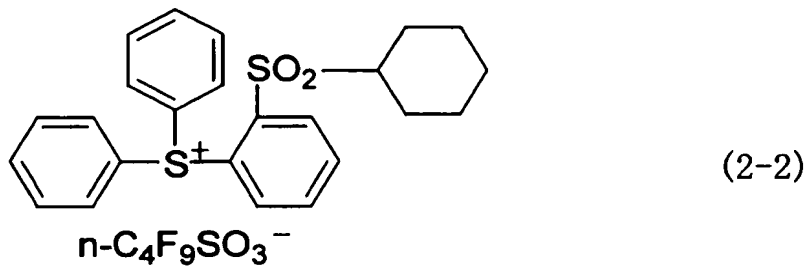
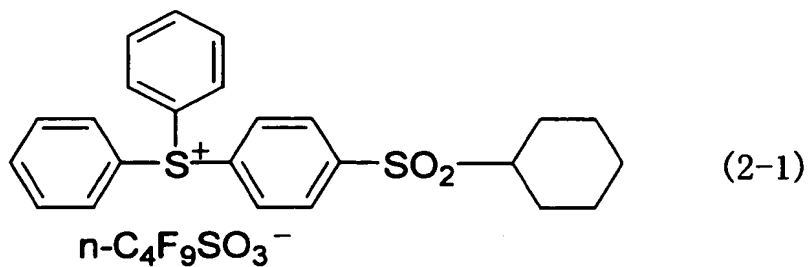
一般式 (2) において、 p は 0 ～ 2 が好ましく、 q は 1 ～ 3 が好ましい。

【0050】

オニウム塩化合物 (2) の好ましい具体例としては、下記式 (2-1) ～ (2-4) で表される化合物等を挙げることができる。

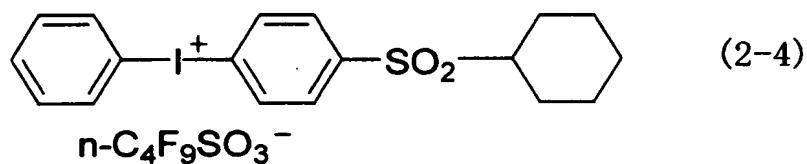
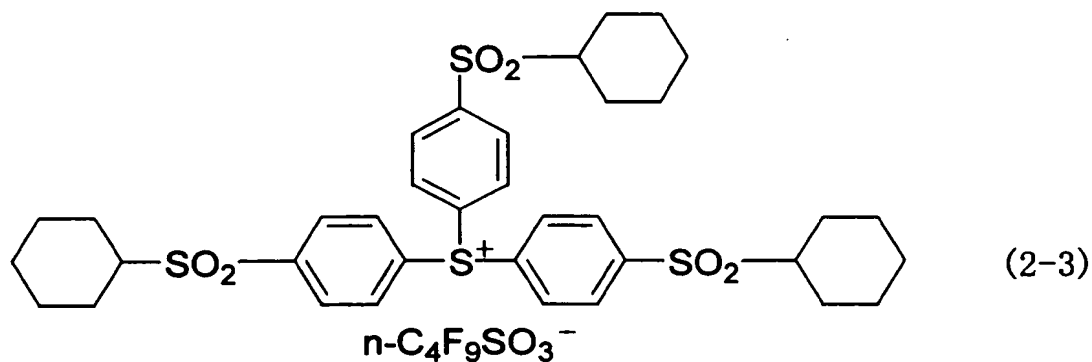
【0051】

【化 17】



【0052】

【化 18】



【0053】

オニウム塩化合物 (2) は、特に、集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野に用いられる化学増幅型フォトリソストにおいて、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV等に代表される(超)遠紫外線、電子線の如き各種の放射線に感応する感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用できるほか、加熱により酸を発生する熱

酸発生剤や、他の関連するオニウム塩化合物の合成原料等としても有用である。

【0054】

オニウム塩化合物 (3)

一般式 (3) において、 R^2 および R''' の非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、非置換の炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、非置換の炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基、非置換の原子数 3 ~ 20 の 1 価の複素環式基としては、例えば、前記一般式 (1) における R および R' について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げるができる。

また、これらの基の置換基としては、前記 Ar^1 および Ar^2 の置換の炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基および置換の原子数 3 ~ 20 の 1 価の複素環式基について例示した置換基と同様のものを挙げるができる。これらの置換基は、 R^2 および R''' 中にそれぞれ 1 個以上あるいは 1 種以上存在することができる。

【0055】

また、 R^2 の $-N(R''')_2$ 基についていう「2 個の R''' が相互に結合して、式中の窒素原子と共に原子数 3 ~ 8 の環状構造を有する基を形成している」とは、2 個の R''' からそれぞれ 1 個の原子または 1 個の基を除去して形成された 2 つの残基が直接結合するか、該 2 つの残基が他の 2 価の原子（例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等）または 2 価の結合基（例えば、メチレン基、1, 2-エチレン基等のアルキレン基や、 $-NH-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基等）を介して結合することにより、式中の窒素原子と共に原子数 3 ~ 8 の環状構造を有する基を形成しているという意味である。

この場合、該環状構造の原子数は、式中の窒素原子を含めて、好ましくは 5 ~ 6 である。

【0056】

一般式 (3) において、 R^2 の好ましい具体例としては、前記一般式 (1) における R の好ましい具体例として挙げた基と同様のものを挙げることができ、また R''' の好ましい具体例としては、前記一般式 (1) における R' の好ましい

具体例として挙げた基と同様のものを挙げるができる。

一般式 (3) において、複数存在する R^2 は相互に同一でも異なってもよい。

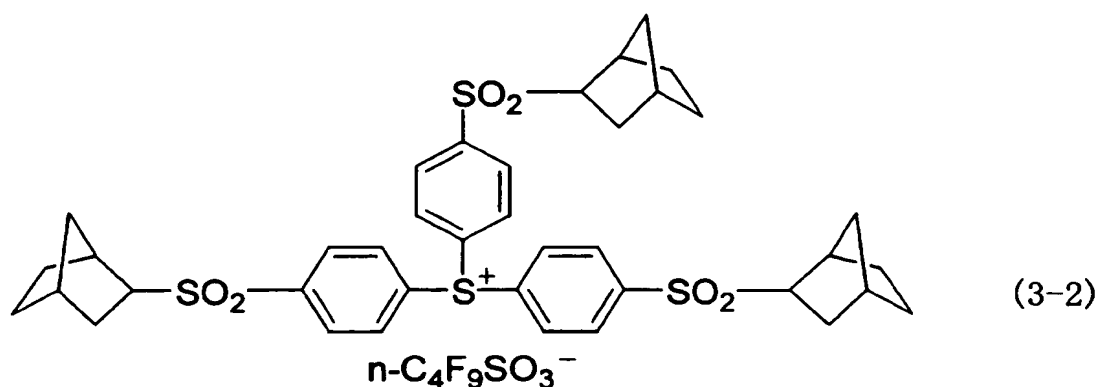
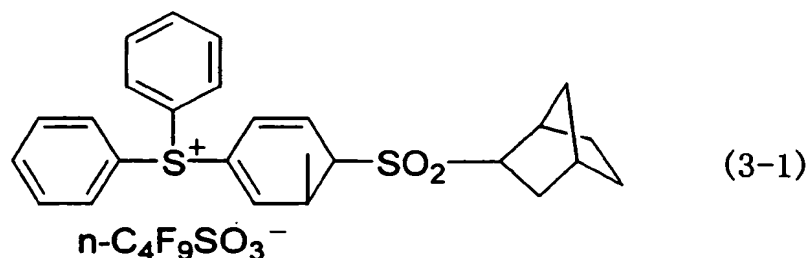
一般式 (3) において、 r は 0～2 が好ましく、 s は 0～2 が好ましく、 v は 1 または 2 が好ましい。

【0057】

オニウム塩化合物 (3) の好ましい具体例としては、下記式 (3-1) ～ (3-2) で表される化合物等を挙げるができる。

【0058】

【化19】



【0059】

オニウム塩化合物 (3) は、特に、集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野に用いられる化学増幅型フォトリソストにおいて、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV等に代表される(超)遠紫外線、電子線の如き各種の放射線に感応する感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用できるほか、加熱により酸を発生する熱酸発生剤や、他の関連するオニウム塩化合物の合成原料等としても有用である。

【0060】

オニウム塩化合物 (4)

一般式 (4) において、 R^3 および R^4 の非置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、および非置換の炭素数 3 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、前記一般式 (1) における R および R' について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げることができる。

また、これらの基の置換基としては、前記前記 Ar^1 および Ar^2 の置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基および置換の原子数 3 ~ 20 の 1 価の複素環式基について例示した置換基と同様のものを挙げるができる。これらの置換基は、 R^3 および R^4 中にそれぞれ 1 個以上あるいは 1 種以上存在することができる。

【0061】

また、 R^3 および R^4 についていう「 R^3 と R^4 が相互に結合して、式中の 1 個の炭素原子および 2 個の酸素原子と共に原子数 4 ~ 10 の環状構造を有する基を形成しており」とは、 R^3 と R^4 からそれぞれ 1 個の原子または 1 個の基を除去して形成された 2 つの残基が直接結合するか、該 2 つの残基が他の 2 価の原子（例えば、酸素原子、硫黄原子等）または 2 価の結合基（例えば、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 2-ジメチル-1, 2-エチレン基、トリメチレン基等のアルキレン基や、-NH-基、-CO-基、-SO₂-基等）を介して結合することにより、式中の 1 個の炭素原子および 2 個の酸素原子と共に原子数 4 ~ 10 の環状構造を有する基を形成しているという意味である。

この場合、該環状構造の原子数は、式中の 1 個の炭素原子および 2 個の酸素原子を含めて、好ましくは 5 ~ 6 である。

【0062】

一般式 (4) における R^3 および R^4 の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、*t*-ドデシル基、*n*-ヘキサドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基、*p*-トルイル基、ベンジル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-オクチル基、メトキシカルボニルジフルオロメチル基、カン

ホロイル基や、 R^3 と R^4 が相互に結合して形成した 1, 2-エチレン基、1, 2-ジメチル-1, 2-エチレン基、トリメチレン基、3, 4-テトラヒドロフランニレン基、3, 4-テトラヒドロピラニレン基等を挙げることができる。

一般式 (4) 中に複数存在する R^3 および R^4 はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。

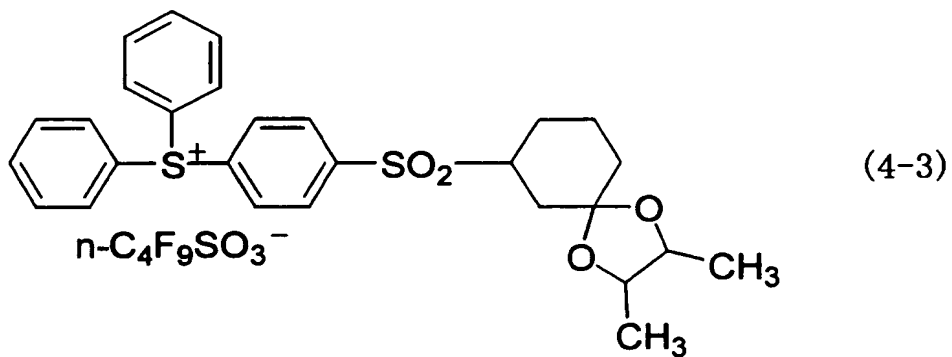
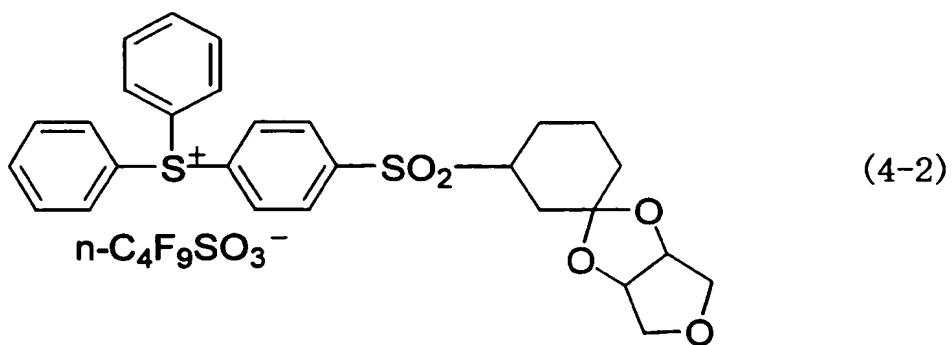
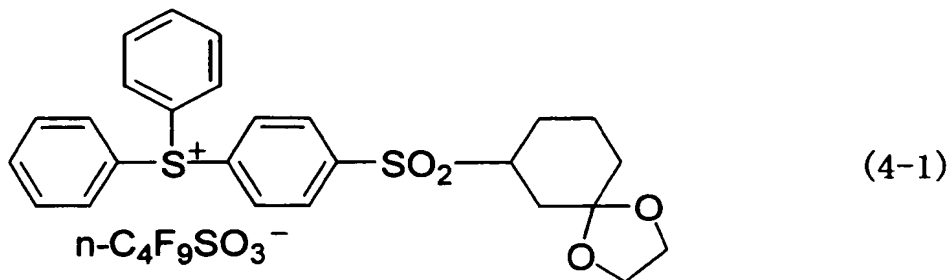
一般式 (4) において、 t および s はそれぞれ、好ましくは 1 ~ 3、さらに好ましくは 3 である。

【0063】

オニウム塩化合物 (4) の好ましい具体例としては、下記式 (4-1) ~ (4-7) で表される化合物等を挙げることができる。

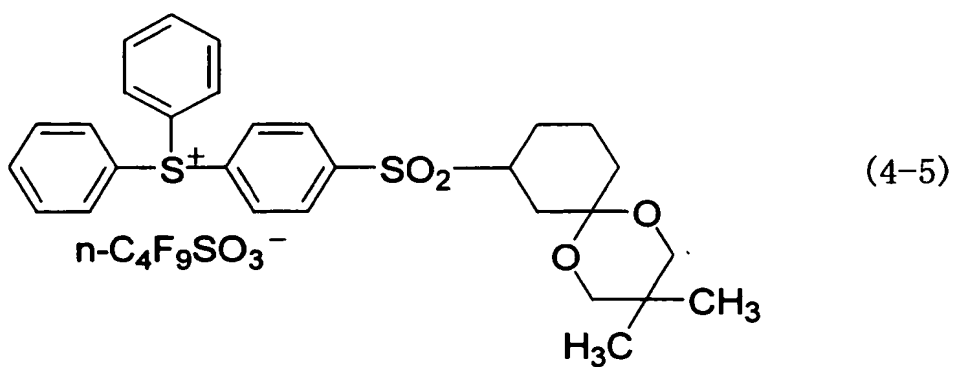
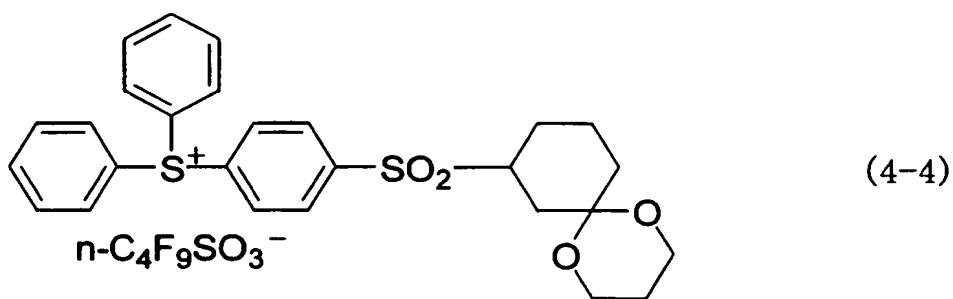
【0064】

【化 20】



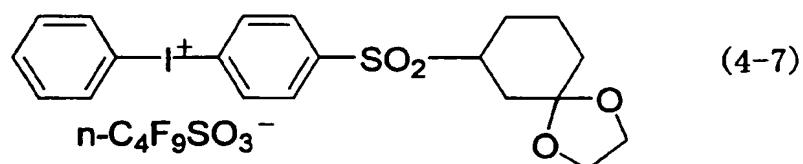
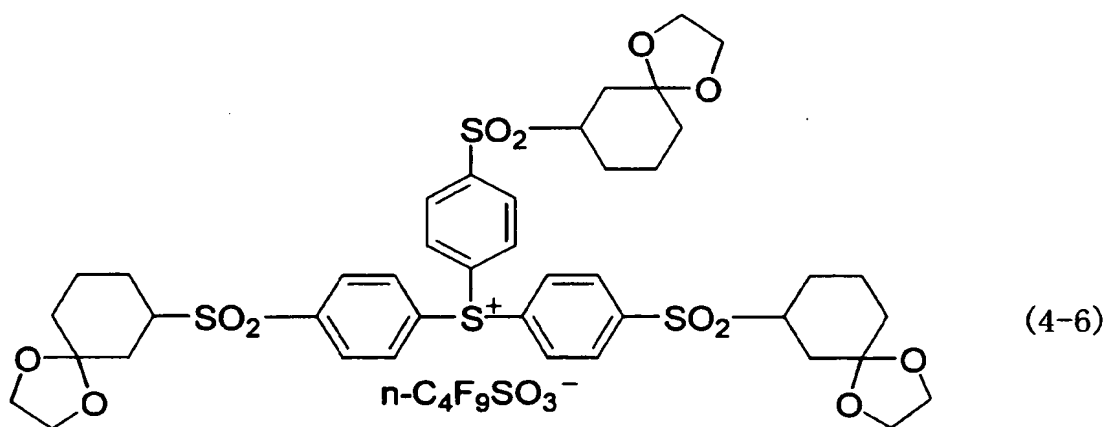
【0065】

【化 2 1】



【0066】

【化 2 2】



【0067】

オニウム塩化合物（４）は、特に、集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野に用いられる化学増幅型フォトリソグロウにおいて、活性放射線、例えば、

KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV等に代表される（超）遠紫外線、電子線の如き各種の放射線に感応する感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用できるほか、加熱により酸を発生する熱酸発生剤や、他の関連するオニウム塩化合物の合成原料等としても有用である。

【0068】

オニウム塩化合物（１）～（４）の合成

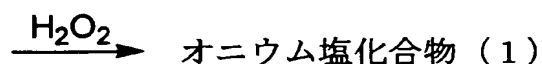
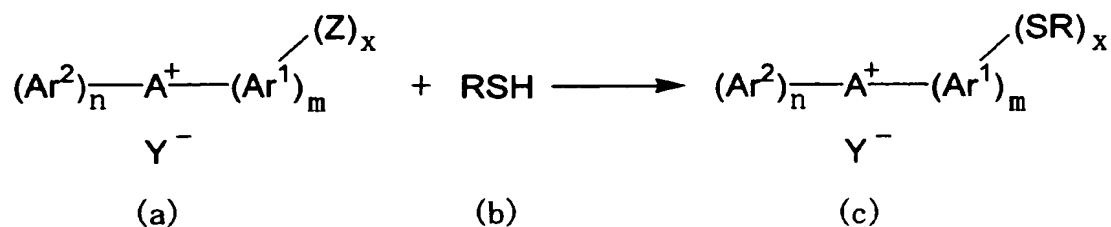
オニウム塩化合物（１）は、例えば、非特許文献２に記載されている方法により、下記反応式に示す過程を経て合成することができる。

即ち、前駆オニウム塩化合物（a）とチオール化合物（b）とを塩基性化合物の存在下で反応（以下、「チオエーテル化反応」という。）させることにより、－SR基を有するオニウム塩化合物（c）に変換したのち、オニウム塩化合物（c）を過酸化水素水等の酸化剤で酸化することにより、オニウム塩化合物（１）を合成することができる。また、オニウム塩化合物（２）～（４）も、オニウム塩化合物（１）の合成方法に準じて合成することができる。

【0069】

【化２３】

反応式



【0070】

〔式中、ZはAr¹基に結合した脱離性の１価の基を示し、A、Ar¹、m、Ar²、n、Rおよびxは一般式（１）におけるそれぞれA、Ar¹、m、Ar²、n、Rおよびxと同義であり、Y⁻は１価アニオンを示す。〕

【0071】

【非特許文献 2】

J. Org. Chem., Vol.48, p.605-609 (1983)

【0072】

前駆オニウム塩化合物 (a) 中の Z の脱離性の 1 価の基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子のほか、 CH_3SO_3 - 基、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ - 基 (p-トルエンスルホネート残基) 等を挙げることができ、好ましくはフッ素原子、塩素原子である。

【0073】

チオエーテル化反応時のチオール化合物 (b) の前駆オニウム塩化合物 (a) に対するモル比は、通常、1~100、好ましくは 1.5~10 である。

【0074】

チオエーテル化反応に使用される塩基性化合物としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等挙げることができ、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等である。

チオエーテル化反応時の塩基性化合物のチオール化合物 (b) に対するモル比は、通常、1.0~10.0、好ましくは 2.0~4.0 である。

【0075】

チオエーテル化反応は、好ましくは有機溶媒と水との混合溶媒中で行われる。

前記有機溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、酢酸エチル等が好ましく、さらに好ましくはジクロロメタン、クロロホルム等である。

有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計 100 重量部に対して、通常、5 重量部以上、好ましくは 10 重量部以上、さらに好ましくは 20~90 重量部である。

【0076】

チオエーテル化反応の条件は、反応温度が、通常、 $-40\sim+50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20\sim+30^\circ\text{C}$ であり、反応時間が、通常、0.1~72 時間、好ましくは 0.5~3 時間である。なお、反応温度が有機溶媒あるいは水の沸点より高い

場合は、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

【0077】

また、オニウム塩化合物 (c) の酸化反応において、酸化剤としては、過酸化水素のほか、メタクロロ過安息香酸、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシ硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過ホウ素酸ナトリウム、メタヨウ素酸ナトリウム、クロム酸、二クロム酸ナトリウム、ハロゲン、ヨードベンゼンジクロリド、ヨードベンゼンジアセテート、酸化オスミウム (VII)、酸化ルテニウム (VII)、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、酸素ガス、オゾンガス等を挙げることができ、好ましくは過酸化水素、メタクロロ過安息香酸、*t*-ブチルヒドロペルオキシド等である。

酸化反応時の酸化剤のオニウム塩化合物 (c) に対するモル比は、通常、1.0～20.0、好ましくは1.5～10.0である。

【0078】

また、前記酸化反応に際しては、酸化剤と共に、遷移金属触媒を併用することもできる。

前記遷移金属触媒としては、例えば、タングステン酸二ナトリウム、塩化鉄 (III)、塩化ルテニウム (III)、酸化セレン (IV) 等を挙げることができ、好ましくはタングステン酸二ナトリウムである。

酸化反応時の遷移金属触媒のオニウム塩化合物 (7) に対するモル比は、通常、0.001～2.0、好ましくは0.01～1.0、さらに好ましくは0.03～0.5である。

【0079】

さらに、前記酸化反応に際しては、前記酸化剤および遷移金属触媒に加え、反応液の pH 調整の目的で、緩衝剤を併用することもできる。

前記緩衝剤としては、例えば、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム等を挙げることができる。

酸化反応時の緩衝剤のオニウム塩化合物 (7) に対するモル比は、通常、0.01～2.0、好ましくは0.03～1.0、さらに好ましくは0.05～0.5である。

【0080】

前記酸化反応は、通常、溶媒中で行われる。

前記溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくはメタノール、N, N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくはメタノールである。

溶媒の使用量は、オニウム塩化合物(c) 100重量部に対して、通常、5～100重量部、好ましくは10～100重量部、さらに好ましくは20～50重量部である。

また必要に応じて、前記有機溶媒と水とを併用することもでき、その場合の有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計100重量部に対して、通常、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、さらに好ましくは20～90重量部である。

【0081】

酸化反応の条件は、反応温度が、通常、0～100℃、好ましくは5～60℃、さらに好ましくは5～40℃であり、反応時間が、通常、0.1～72時間、好ましくは0.5～24時間である。

【0082】

ポジ型感放射線性樹脂組成物

ー (A) 酸発生剤 ー

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における(A)成分は、酸発生剤(A1)～(A4)の群から選ばれる少なくとも1種を必須成分とする感放射線性酸発生剤(以下、「(A)酸発生剤」という。)からなる。

酸発生剤(A1)～(A4)においては、一般式(1)～(4)の各式中のA、 Ar^1 、m、 Ar^2 、nおよびxがそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、酸発生剤(A1)～(A4)は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0083】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸発生剤（A1）～（A4）以外の感放射線性酸発生剤（以下、「他の酸発生剤」という。）を1種以上併用することができる。

他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物等を挙げることができる。

【0084】

前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

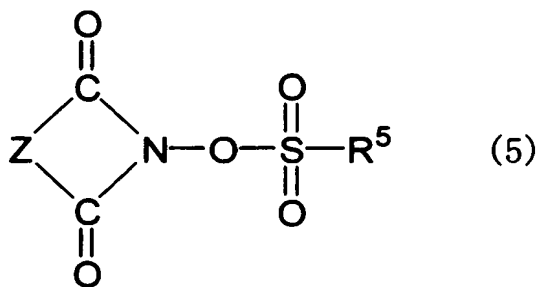
また、前記スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

また、前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

また、前記スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式（5）で表される化合物を挙げることができる。

【0085】

【化24】



〔一般式（5）において、Zは2価の有機基を示し、 R^5 は1価の有機基を示す。〕

【0086】

一般式（5）において、Zとしては、例えば、メチレン基、炭素数2～20の

直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数 2～20 のアラルキレン基、ジフルオロメチレン基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、置換されていてもよいノルボルナン骨格を有する 2 価の基や、これらの基を炭素数 6 以上のアリール基や炭素数 1 以上のアルコキシル基で置換基した基等を挙げることができる。

【0087】

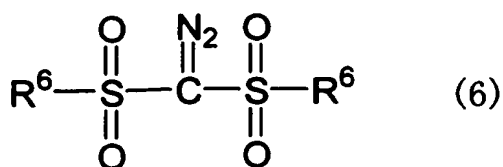
また、R⁵ としては、例えば、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基、炭素数 3～10 のパーフルオロシクロアルキル基、炭素数 7～15 の 1 価のビスシクロ環含有炭化水素基、炭素数 6～12 のアリール基等を挙げることができる。

【0088】

また、前記ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (6) で表される化合物を挙げることができる。

【0089】

【化 25】



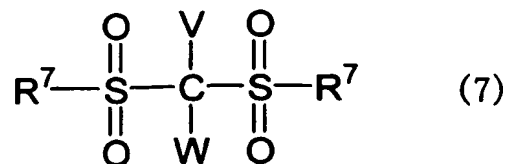
〔一般式 (6) において、各 R⁶ は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基を示す。〕

【0090】

また、前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (7) で表される化合物を挙げることができる。

【0091】

【化 2 6】

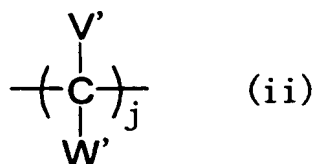


【0092】

〔一般式 (7) において、各 R^7 は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する 1 価の他の有機基を示し、V および W は相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する 1 価の他の有機基を示し、且つ V および W の少なくとも一方がアリール基であるか、V と W が相互に連結して少なくとも 1 個の不飽和結合を有する単環もしくは多環を形成しているか、あるいは V と W が相互に連結して下記式 (ii) で表される基

【0093】

【化 2 7】



【0094】

(但し、 V' 及び W' は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、または同一のもしくは異なる炭素原子に結合した V' と W' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、 V' および W' が複数存在する場合、複数の V' および複数の W' はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、 j は 2 ～ 10 の整数である。

)

を形成している。]

【0095】

他の酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物およびジアゾメタン化合物の群の1種または2種以上が好ましい。

特に好ましい他の酸発生剤としては、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム p -トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p -トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2,4-ジフルオロメチルベンゼンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、 N -(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、 N -(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 N -(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、 N -(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、 N -(5-メチル-5-カルボキシメタンビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル)スルホニルオキシ}スクシンイミド、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*t*-ブチルスルホニル)ジアゾメタンおよびビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]-デカン-7-スルホニル)ジアゾメタンの群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

【0096】

他の酸発生剤の使用割合は、各他の酸発生剤の種類に応じて適宜選定することができるが、酸発生剤(A1)～(A4)と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、通常、95重量部以下、好ましくは90重量部以下、さらに好ましくは80重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の使用割合が95重量部を超えると、本発明における所期の効果が損なわれるおそれがある。

【0097】

－(B) 酸解離性基含有樹脂－

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物における(B)成分は、酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂(以下、「(B) 酸解離性基含有樹脂」という。)からなる。

ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、(B) 酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに(B) 酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0098】

(B) 酸解離性基含有樹脂における酸解離性基とは、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であり、酸の存在下で解離する基を意味する。

このような酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

【0099】

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 α -メチルフ

エナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、4-ブロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

【0100】

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0101】

また、前記1-置換-n-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-n-プロピル基、1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げることができる。

また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

【0102】

また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0103】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0104】

また、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0105】

これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

(B) 酸解離性基含有樹脂において、酸解離性基は1種以上存在することができる。

【0106】

(B) 酸解離性基含有樹脂中の酸解離性基の導入率 ((B) 酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合) は、酸解離性基や該基が導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、好ましくは 5 ~ 100 %、さらに好ましくは 10 ~ 100 % である。

また、(B) 酸解離性基含有樹脂の構造は、前述した性状を有する限り特に限定はなく、種々の構造とすることができるが、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂、p-ヒドロキシスチレンおよび/または p-ヒドロキシ- α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂等を好ましく用いることができる。

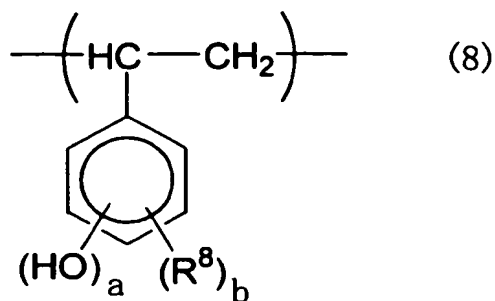
【0107】

また、(B) 酸解離性基含有樹脂の構造は、使用する放射線の種類に応じて種々選定することができる。

例えば、KrFエキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な(B) 酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式(8)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(8)」という。)を少なくとも1種と繰返し単位(8)中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した繰返し単位を少なくとも1種とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(B1)」という。)が好ましい。なお、樹脂(B1)は、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を使用する感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

【0108】

【化 28】



〔一般式 (8) において、 R^8 は水素原子または 1 価の有機基を示し、複数存在する R^8 は相互に同一でも異なってもよく、 a および b はそれぞれ 1 ～ 3 の整数である。〕

【0109】

繰り返し単位 (8) としては、特に、 p -ヒドロキシスチレンの非芳香族二重結合が開裂した単位が好ましい。

また、樹脂 (B1) は、さらに他の繰り返し単位を少なくとも 1 種含むこともできる。

前記他の繰り返し単位としては、例えば、スチレン等のビニル芳香族化合物；(メタ) アクリル酸 t -ブチル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸 2-メチルアダマンチル等の (メタ) アクリル酸エステル類等の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる

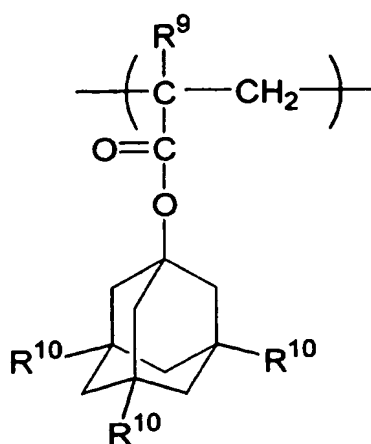
【0110】

また、ArF エキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な (B) 酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式 (9) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (9)」という。) および下記一般式 (10) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (10)」という。) の群から選ばれる少なくとも 1 種と下記一般式 (11) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (11)」という。) を少なくとも 1 種とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂 (以下、「樹脂 (B2)」という。) が好ましい。なお、樹脂 (B2) は、KrF エキシマレーザー、 F_2 エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いる感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができ

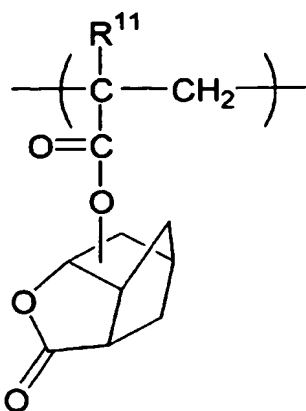
る。

【0111】

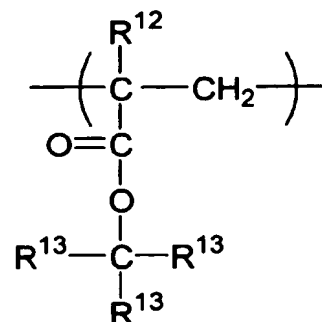
【化29】



(9)



(10)



(11)

【0112】

〔一般式(9)、一般式(10)および一般式(11)において、R⁹、R¹¹およびR¹²は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、一般式(9)において、各R¹⁰は相互に独立に水素原子、水酸基、シアノ基または-COOR¹⁴(但し、R¹⁴は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20の環状のアルキル基を示す。)を示し、一般式(11)において、各R¹³は相互に独立に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつR¹³の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つのR¹³が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR¹³が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

【0113】

好ましい繰返し単位(9)としては、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イル、

(メタ) アクリル酸 3-カルボキシアダマンタン-1-イル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジカルボキシアダマンタン-1-イル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニル-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル等を挙げることができる。

樹脂 (B 2) において、繰返し単位 (9) および繰返し単位 (10) はそれぞれ、単独または 2 種以上が存在することができる。

【0114】

また、好ましい繰返し単位 (11) としては、例えば、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロペンチル、(メタ) アクリル酸 1-エチル-1-シクロペンチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 1-エチル-1-シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イル、(メタ) アクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イル、(メタ) アクリル酸 2-n-プロピルアダマンタン-2-イル、(メタ) アクリル酸 2-i-プロピルアダマンタン-2-イル、(メタ) アクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イル、(メタ) アクリル酸 1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル等を挙げることができる。

【0115】

樹脂 (B 2) は、さらに他の繰返し単位を少なくとも 1 種含むこともできる。

前記他の繰返し単位としては、例えば、(メタ) アクリル酸 7-オキソ-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-4-イル、(メタ) アクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル、(メタ) アクリル酸 2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ) アクリル酸 4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ) アクリル酸 5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル、(メタ) アクリル酸 3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル等の (メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクリ

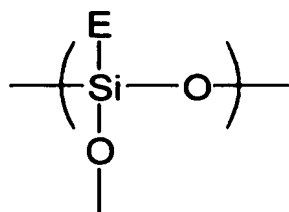
ルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；ビシクロ〔2．2．1〕ヘプト－2－エンやその誘導体類、テトラシクロ〔6．2．1^{3,6}．0^{2,7}〕ドデカ－3－エンやその誘導体類等の単官能性単量体や、メチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2，5－ジメチル－2，5－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，2－アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3－アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4－アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ（メタ）アクリレート等の多官能性単量体を挙げることができる。

【0116】

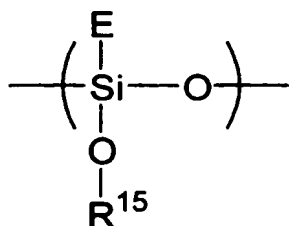
さらに、F₂エキシマレーザーを用いる感放射線性樹脂組成物に特に好適な（B）酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式（12）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（12）」という。）および一般式（13）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（13）」という。）の群から選ばれる少なくとも1種を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性のポリシロキサン（以下、「樹脂（B3）」という。）が好ましい。なお、樹脂（B3）は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いる場合にも好適に使用することができる。

【0117】

【化30】



(12)



(13)

〔一般式（12）および一般式（13）において、各Eは相互に独立に酸解離性

基を有する 1 価の有機基を示し、 R^{15} は置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1 価の炭化水素基を示す。]

【0118】

一般式 (12) および一般式 (13) における E としては、環状構造を有する基に酸解離性基が結合した構造を有する基が好ましい。

前記環状構造を有する基としては、炭素数 3 ～ 8 のシクロアルカン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン、アダマンタン等に由来する脂環式環状構造を有する基や、炭素数 6 ～ 20 のハロゲン化芳香族環状構造を有する基が好ましい。

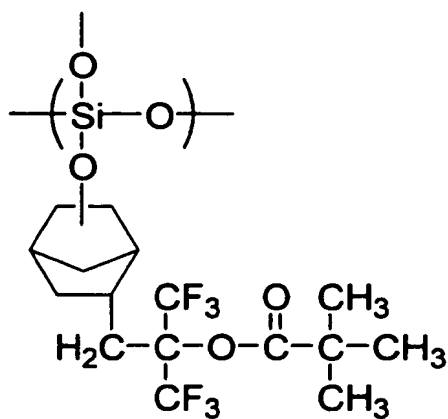
【0119】

樹脂 (B3) としては、繰返し単位 (12) を有する樹脂が好ましい。

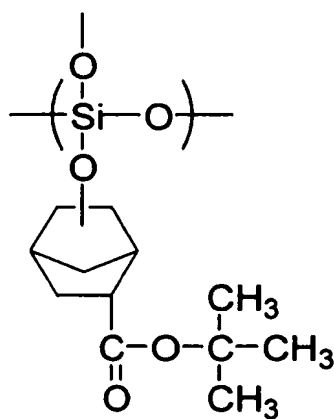
特に好ましい繰返し単位 (12) の具体例としては、下記式 (12-1) ～ (12-4) で表される単位等を挙げることができる。

【0120】

【化31】



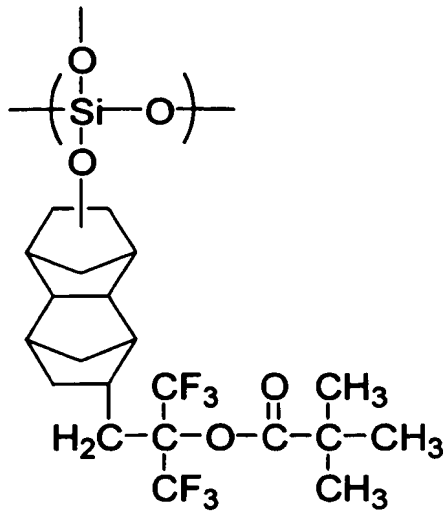
(12-1)



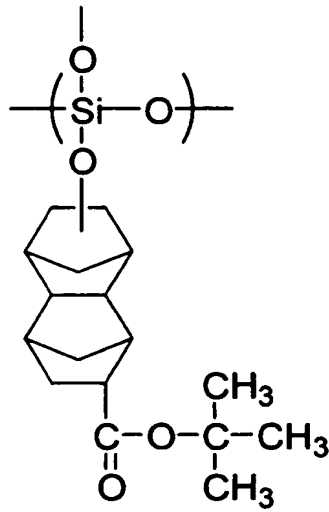
(12-2)

【0121】

【化 3 2】



(12-3)



(12-4)

【0 1 2 2】

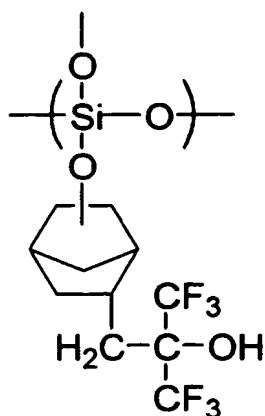
樹脂 (B 3) において、繰返し単位 (1 2) および繰返し単位 (1 3) はそれぞれ、単独でまたは 2 種以上が存在することができる。

樹脂 (B 3) は、さらに他の繰返し単位を少なくとも 1 種含むこともできる。

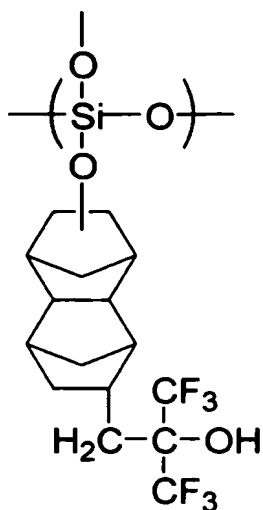
前記他の繰返し単位としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類の加水分解により形成される単位や、下記式 (14-1) ~ (14-4) で表される繰返し単位等が好ましい。

【0 1 2 3】

【化 3 3】



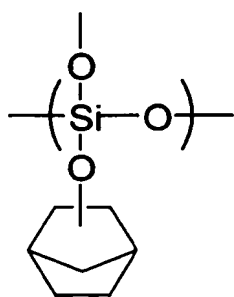
(14-1)



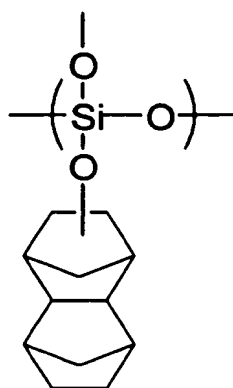
(14-2)

【0 1 2 4】

【化 3 4】



(14-3)



(14-4)

【0 1 2 5】

樹脂 (B 3) は、酸解離性基を有するシラン化合物を重縮合させるか、予め製造したポリシロキサンに酸解離性基を導入することにより製造することができる。

酸解離性基を有するシラン化合物を樹脂合させる際には、触媒として、酸性触媒を用いることが好ましく、特に、該シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合

させたのち、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

【0126】

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ほう酸、リン酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；蟻酸、酢酸、*n*-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、しゅう酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、くえん酸、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。

これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、しゅう酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

前記酸性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0127】

また、前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリー*n*-プロピルアミン、トリー*n*-ブチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を挙げることができる。

前記塩基性触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0128】

(B) 酸解離性基含有樹脂が重合性不飽和単量体の重合によりあるいは該重合を経て製造される場合、当該樹脂は、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体に由来する単位および／またはアセタール性架橋基によって分岐構造を導入することができる。このような分岐構造を導入することにより、(B) 酸解離性基含有樹脂の耐熱性を向上させることができる。

この場合、(B) 酸解離性基含有樹脂中の分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、全繰返し単位に対して10モル%以下であることが好ましい。

【0129】

(B) 酸解離性基含有樹脂の分子量については特に限定はなく、適宜選定する

ことができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算重量分子量（以下、「 M_w 」という。）は、通常、1,000～500,000、好ましくは2,000～400,000、さらに好ましくは3,000～300,000である。

また、分岐構造をもたない（B）酸解離性基含有樹脂の M_w は、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000であり、分岐構造を有する（B）酸解離性基含有樹脂の M_w は、好ましくは5,000～500,000、さらに好ましくは8,000～300,000である。このような範囲の M_w を有する（B）酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストが現像特性に優れるものとなる。

【0130】

また、（B）酸解離性基含有樹脂の M_w とGPCで測定したポリスチレン換算数分子量（以下、「 M_n 」という。）との比（ M_w/M_n ）についても特に限定はなく、適宜選定することができるが、通常、1～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～5である。このような範囲の M_w/M_n を有する（B）酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストが解像性能に優れるものとなる。

【0131】

（B）酸解離性基含有樹脂の製造方法については特に限定はないが、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に1種以上の酸解離性基を導入する方法；酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により他の重合性不飽和単量体と共に、重合する方法；酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分を、場合により他の重縮合性成分と共に、重縮合する方法等によって製造することができる。

【0132】

アルカリ可溶性樹脂を製造する際の重合性不飽和単量体の重合および酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体の重合は、使用される重合性不飽和単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜

に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

また、酸解離性基を有する 1 種以上の重縮合性成分の重縮合は、好ましくは酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で実施することができる。

【0133】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、(A) 酸発生剤の使用量は、レジストの所望の特性に応じて種々の選定とすることができるが、(B) 酸解離性基含有樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0.001～70 重量部、さらに好ましくは 0.01～50 重量部、特に好ましくは 0.1～20 質量部である。この場合、(A) 酸発生剤の使用量を 0.001 重量部以上とすることにより、感度および解像度の低下を抑制でき、また 70 質量部以下とすることにより、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を抑制することができる。

【0134】

－酸拡散抑制剤－

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、露光により (A) 酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上させることができるとともに、レジストとしての解像度がさらに向上させ、また露光から現像処理までの引き置き時間 (PED) の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、その結果、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【0135】

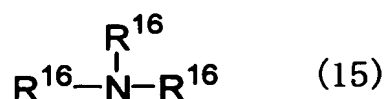
このような酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

前記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式 (15) で表される化合物 (以下、「含窒素化合物 (I)」という。)、同一分子内に窒素原子を 2 個有するジアミノ化合物 (以下、「含窒素化合物 (II)」という。)、窒素原子を 3

個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、「含窒素化合物（III）」という。））、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

【0 1 3 6】

【化 3 5】



〔一般式(15)において、各R¹⁶は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの各基は置換されていてもよい。〕

【 0 1 3 7 】

一般式(15)において、 R^{16} の置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、炭素数が1~15、好ましくは1~10のもの、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。

【0 1 3 8】

また、R¹⁶の置換されていてもよいアリール基としては、例えば、炭素数が6～12のもの、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

さらに、R¹⁶の置換されていてもよいアラルキル基としては、例えば、炭素数が7～19、好ましくは7～13のもの、具体的には、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0 1 3 9】

含窒素化合物（I）としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニ

ルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリー-n-ペンチルアミン、トリー-n-ヘキシルアミン、トリー-n-ヘプチルアミン、トリー-n-オクチルアミン、トリー-n-ノニルアミン、トリー-n-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N，N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

【0140】

また、含窒素化合物 (II) としては、例えば、エチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラキス (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラキス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4，4'-ジアミノジフェニルアミン、2，2'-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2- (3-アミノフェニル) -2- (4-アミノフェニル) プロパン、2- (4-アミノフェニル) -2- (3-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (4-アミノフェニル) -2- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1，4-ビス [1- (4-アミノフェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン、1，3-ビス [1- (4-アミノフェニル) -1-メチルエチル] ベンゼン等を挙げることができる。

また、含窒素化合物 (III) としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0141】

また、前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、

ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げるすることができる。

【0142】

また、前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビスクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げるすることができる。

【0143】

さらに、前記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。

前記酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)2-フェニルベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジオクチルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジエタノールアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジシクロヘキシルアミン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ジフェニルアミン等を挙げるすることができる。

【0144】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（I）、含窒素化合物（II）、含窒素複素環式化合物等が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0145】

酸拡散制御剤の配合量は、（B）酸解離性基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは0.001～10質量部、特に好ましくは0.005～5質量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量を0.001質量部以上とすることにより、プロセス条件によってレジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下することを抑制でき、また15質量部以下とすることにより、レジストとしての感度や露光部の現像性を向上させることができる。

【0146】

—溶解制御剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる性質を有する溶解制御剤を配合することもできる。

このような溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する化合物や、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。

前記溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

溶解制御剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に對し、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。

【0147】

—界面活性剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することもできる。

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性の界面活性剤のいずれでも使用することができるが、好ましくはノニオン系界

面活性剤である。

前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類のほか、以下商品名で、「KP」（信越化学工業製）、「ポリフロー」（共栄社油脂化学工業製）、「エフトップ」（トーケムプロダクツ製）、「メガファック」（大日本インキ化学工業製）、「フロラード」（住友スリーエム製）、「アサヒガード」および「サーフロン」（旭硝子製）等の各シリーズ等を挙げることができる。

前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対し、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下、好ましくは1.5重量部以下である。

【0148】

—増感剤—

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを（A）酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させることができる増感剤を配合することもできる。

このような増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0149】

—他の添加剤—

さらに、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、前記以外の添加剤、例えば、染料、顔料、接着助剤や、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4ーヒ

ドロキシ-4'-メチルカルコン等を配合することもできる。

この場合、染料や顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0150】

組成物溶液の調製

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、通常、使用時に各成分を溶剤に溶解して均一溶液とし、その後必要に応じて、例えば孔径0.2 μm 程度のフィルター等でろ過することにより、組成物溶液として調製される。

【0151】

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 γ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0152】

前記溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエ

チルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-プロピル、乳酸*i*-プロピル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

【0153】

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が、塗布時の膜面内均一性が良好となるの点で好ましい。

前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0154】

また必要に応じて、前記溶剤と共に、他の溶剤、例えば、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤等を使用することができる。

これらの他の溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

他の溶剤を使用割合は、全溶剤に対して、通常、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

【0155】

溶剤の合計使用量は、溶液の全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%、特に好ましくは10～30重量%、就中10～25重量%となる量である。溶液の全固形分濃度をこの範囲とすることにより、塗布時の膜面内均一性が良好となる点で好ましい。

【0156】

レジストパターンの形成

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。その後、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して、該レジスト被膜に露光する。

露光の際に使用することができる放射線としては、使用される（A）酸発生剤の種類に応じて、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができ、好ましくは遠紫外線および荷電粒子線、特に好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）および電子線である。

また、放射線量等の露光条件は、ポジ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて適宜選定される。

また、レジストパターンの形成に際しては、露光後に加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）を行うことが、レジストの見掛けの感度を向上さ

せる点で好ましい。

P E B の加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。

【0157】

その後、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

また、前記アルカリ性水溶液の濃度は、好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～5重量%である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度を10重量%以下とすることにより、非露光部の現像液への溶解を抑制することができる。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することが好ましく、それによりレジストに対する現像液の濡れ性を高めることができる。

なお、前記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0158】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を示して、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

〔酸発生剤の合成〕

合成例 1

反応フラスコ内で、4-フルオロフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフル

オロメタンスルホネート 26.7 g をジクロロメタン 200 g に溶解して、窒素窒素置換を行った。その後、10 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 200 g、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド 5.8 g、*n*-ブタンチオール 6.71 g 加えて、室温で 30 分間攪拌し、この混合溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水 300 ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥して、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、4-*n*-ブチルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 17.8 g を得た。

【0159】

次いで、反応フラスコ内で、得られた 4-*n*-ブチルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 17.8 g をメタノール 100 g に溶解し、この溶液をイオン交換クロマトグラフィー（イオン交換樹脂：アルドリッチ (Aldrich) 社製 Shephadex R-QAE A-25、充填量 60 g）に通して、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンを塩素イオンに変換した。その後、エバポレーターを用いてメタノールを留去したのち、得られた残渣をジクロロメタン 100 g に溶解した。その後、30 重量% ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホン酸アンモニウム水溶液 15 g 加え、室温で 1 時間攪拌し、この混合溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水 100 ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥して、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、4-*n*-ブチルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート 21.1 g を得た。

【0160】

次いで、反応フラスコ内で、得られた 4-*n*-ブチルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート 21.1 g をメタノール

300ミリリットルに溶解し、30重量%過酸化水素水18g、タングステン酸ナトリウム2水和物10.5gを加え、室温で30分間攪拌した。その後、得られたメタノール溶液を減圧濃縮して、残渣をジクロロメタン300gに溶解し、この溶液を分液漏斗に移して振して、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水100ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥して、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、4-*n*-ブチルスルホニルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート14.4gを得た。この化合物を「酸発生剤(A-1)」とする。

【0161】

合成例2

反応フラスコ内で、4-フルオロフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート26.7gをジクロロメタン200gに溶解して、窒素置換を行った。その後、10重量%水酸化ナトリウム水溶液200g、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド5.8g、シクロヘキサントール6.71gを加え、室温で30分間攪拌した。その後、この混合溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水300ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥し、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、4-シクロヘキシルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート19.2gを得た。

【0162】

次いで、反応フラスコ内で、得られた4-シクロヘキシルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート19.2gをメタノール100gに溶解し、この溶液をイオン交換クロマトグラフィー（イオン交換樹脂：アルドリッチ（Aldrich）社製Shephadex R-QAE A-25、充填量60g）に通して、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンを塩素イオンに変換した。その後、エバ

ポレターを用いてメタノールを留去したのち、得られた残渣をジクロロメタン 100 g に溶解した。その後、30 重量% ノナフルオロー n-ブタンスルホン酸アンモニウム水溶液 15 g を加え、室温で 1 時間攪拌し、この混合溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水 100 ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥し、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、4-シクロヘキシルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート 20.5 g を得た。

【0163】

次いで、反応フラスコ内で、得られた 4-シクロヘキシルチオフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート 20.5 g をメタノール 300 ミリリットルに溶解し、30 重量% 過酸化水素水 18 g、タングステン酸ナトリウム 2 水和物 10.5 g を加え、室温で 30 分間攪拌した。その後、得られたメタノール溶液を減圧濃縮して、残渣をジクロロメタン 300 g に溶解し、この溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水 100 ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥し、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、4-シクロヘキシルスルホニルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート 15.5 g を得た。この化合物を「酸発生剤 (A-2)」とする。

【0164】

合成例 3

反応フラスコ内で、トリス (4-フルオロフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 26.7 g をジクロロメタン 200 g に溶解して、窒素置換を行った。その後、10 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 600 g、テトラ- n

ーブチルアンモニウムブロマイド 5.8 g、*n*-ブタンチオール 20.1 g を加え、室温で 30 分間攪拌した。その後、この混合溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水 300 ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、ジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥し、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、トリス（4-*n*-ブチルチオフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 23.4 g を得た。

【0165】

次いで、反応フラスコ内で、得られたトリス（4-*n*-ブチルチオフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 23.4 g をメタノール 100 g に溶解し、この溶液をイオン交換クロマトグラフィー（イオン交換樹脂：アルドリッチ（Aldrich）社製 Shephadex R-QAE A-25、充填量 180 g）に通して、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンを塩素イオンに変換した。その後、エバポレーターを用いてメタノールを留去したのち、得られた残渣をジクロロメタン 300 g に溶解した。その後、30 重量%ノナフルオロー-*n*-ブタンスルホン酸アンモニウム水溶液 45 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、この混合溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水 100 ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥し、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、トリス（4-*n*-ブチルチオフェニル）スルホニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート 25.2 g を得た。

【0166】

次いで、反応フラスコ内で、得られたトリス（4-*n*-ブチルチオフェニル）スルホニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート 25.2 g をメタノール 300 ミリリットルに溶解し、30 重量%過酸化水素水 54 g、タングステン酸ナトリウム 2 水和物 30 g を加え、室温で 30 分間攪拌した。その後、得られたメ

タノール溶液を減圧濃縮して、残渣をジクロロメタン 300 g に溶解し、この溶液を分液漏斗に移して振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、さらに蒸留水 100 ミリリットルを加えて振とうして、静置したのち、水層を除去した。その後、得られたジクロロメタン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥してろ過したのち、エバポレーターを用いて乾燥し、乾燥後のジクロロメタン溶液からジクロロメタンを留去し、残留液体を減圧乾燥することにより、トリス（4-*n*-ブチルスルホニルフェニル）スルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート 20.1 g を得た。この化合物を「酸発生剤（A-3）」とする。

【0167】

質量分析

酸発生剤（A-1）～（A-3）について、日本電子（株）製「JMS-AX505W 型質量分析計」を用いて質量分析を行った。分析条件は下記の通りである。各酸発生剤のカチオン部分についてのスペクトルを、図 1～3 に示す。

エミッター電流 : 5 mA（使用ガス：Xe）
加速電圧 : 3.0 kV
10N MULTI : 1.3
イオン化法 : 高速原子衝撃法（FAB）
検出イオン : カチオン（+）
測定質量範囲 : 20～1,500 m/z
スキャン : 30 秒
分解能 : 1,500
マトリックス : 3-ニトロベンジルアルコール

【0168】

¹H-NMR 分析

酸発生剤（A-1）～（A-3）について、日本電子（株）製「JNM-EX270」を用いて ¹H-NMR 分析を行った。使用した測定溶媒は、重水素化クロロホルムである。得られたスペクトルを、図 4～6 に示す。

【0169】

〔（B）酸解離性基含有樹脂の合成〕

以下に記載する方法により、(B) 酸解離性基含有樹脂を合成した。

(B) 酸解離性基含有樹脂の M_w および M_n は、東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

【0170】

合成例4

p-アセトキシスチレン101g、スチレン5g、p-tert-ブトキシスチレン42g、アゾビスイソブチロニトリル6g、tert-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル160gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、16時間重合した。重合後、反応溶液を大量のn-ヘキサン中に滴下して、樹脂を凝固精製した。その後、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加え、さらにメタノール300g、トリエチルアミン80g、水15gを加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して樹脂を凝固させ、析出した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が16,000、 M_w/M_n が1.7であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとp-tert-ブトキシスチレンとの共重合モル比が72:5:23であった。この樹脂を「樹脂(B-1)」とする。

【0171】

合成例5

p-アセトキシスチレン100g、アクリル酸tert-ブチル25g、スチレン18g、アゾビスイソブチロニトリル6g、tert-ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、16時間重合した。重合後、反応溶液を大量のn-ヘキサン中に滴下して、樹脂を凝固精製した。その後、この精製樹脂に、再度プロ

ピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加え、さらにメタノール 300 g、トリエチルアミン 80 g、水 15 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行った。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して樹脂を凝固させ、析出した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が 11,500、 M_w/M_n が 1.6 であり、 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析の結果、*p*-ヒドロキシスチレンとアクリル酸 *t*-ブチルとスチレンとの共重合モル比が 61:19:20 であった。この樹脂を「樹脂 (B-2)」とする。

【0172】

合成例 6

p-アセトキシスチレン 97 g、*p*-*t*-ブトキシスチレン 51 g、アゾビスイソブチロニトリル 6 g、*t*-ドデシルメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 160 g に溶解し、窒素雰囲気下、反応温度を 70℃に保持して 16 時間重合した。重合後、反応溶液を大量の *n*-ヘキサン中に滴下して、樹脂を凝固精製した。その後、この精製樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加え、さらにメタノール 300 g、トリエチルアミン 80 g、水 15 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行なった。反応後、溶剤およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下して樹脂を凝固させ、析出した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、 M_w が 16,500、 M_w/M_n が 1.7 であり、 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析の結果、*p*-ヒドロキシスチレンと *p*-*t*-ブトキシスチレンとの共重合モル比が 67:33 であった。この樹脂を「樹脂 (B-3)」とする。

【0173】

合成例 7

ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン) 25 g を酢酸 *n*-ブチル 80 g に溶解して、窒素により 30 分間バブリングを行った。その後、この溶液にジ-*t*-ブチルジカーボネート 49 g を加え、触媒としてトリエチルアミン 25 g を加えて、60

℃で7時間反応させた。その後、酢酸n-ブチルを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解し、大量の水中に滴下して樹脂を凝固させ、析出した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが12,000、Mw/Mnが1.7であり、¹³C-NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の26モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を「樹脂(B-4)」とする。

【0174】

合成例8

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素により30分間バブリングを行った。その後、この溶液にエチルビニルエーテル4.8gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを加えて、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を凝固させ、析出した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが13,000、Mw/Mnが1.7であり、¹H-NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の34モル%がエトキシエチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を「樹脂(B-5)」とする。

【0175】

合成例9

共重合モル比が92:8のp-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン共重合体25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素により30分間バブリングを行った。その後、この溶液にエチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを加えて、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を凝固させ、析出した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが13,000、Mw/Mnが1.8であり、¹³C-N

MR分析の結果、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%が1-エトキシキシエチル基で、8モル%がt-ブチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を「樹脂（B-6）」とする。

【0176】

合成例10

共重合モル比が90:10のp-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシスチレン共重合体25gをプロピレングリコールモノメチルアセテート100gに溶解して、窒素により30分間バブリングを行った。その後、この溶液にエチルビニルエーテル3.3gを加え、触媒としてp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを加えて、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を1重量%アンモニア水溶液中に滴下して樹脂を凝固させ、析出した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。

得られた樹脂は、Mwが13,000、Mw/Mnが1.01であり、¹³C-NMR分析の結果、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%がエトキシキシエチル基で、10モル%がt-ブチル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を「樹脂（B-7）」とする。

【0177】

合成例11

メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル53.69g、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル46.31gを2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート4.04gを投入したモノマー溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1,000ミリリットル三口フラスコを30分窒素パージしたのち、内容物を攪拌しながら80℃に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて4時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度メタノール400gによりスラリー状で洗浄したのち、炉別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

この樹脂はMwが9,700であり、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルとメタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルとの共重合モル比が59.6:40.4の共重合体であった。この樹脂を「樹脂(B-8)」とする。

【0178】

合成例12

メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル40.90g、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル15.47g、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル43.64gを2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート4.02gを投入したモノマー溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1,000ミリリットル三口フラスコを30分窒素パージしたのち、内容物を攪拌しながら80℃に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて4時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却して、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度メタノール400gによりスラリー状で洗浄したのち、炉別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

この樹脂はMwが9,200であり、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルとメタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルとメタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルとの共重合モル比が36.2:15.2:48.6の共重合体であった。この樹脂を「樹脂(B-9)」とする。

【0179】

合成例13

メタクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル43.66g、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル14.74g、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル43.66gを2-ブタノン200gに溶解し、さらにジメチルアゾビスイ

ソブチレート 3.83 g を投入したモノマー溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 100 g を投入した 1,000 ミリリットル三口フラスコを 30 分窒素パージしたのち、内容物を攪拌しながら 80℃ に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 4 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して 30℃ 以下に冷却して、メタノール 2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を 2 度メタノール 400 g によりスラリー状で洗浄したのち、炉別し、50℃ にて 17 時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

この樹脂は Mw が 9,600 であり、メタクリル酸 1- (アダマンタン-1-イル) -1-メチルエチルとメタクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステルとメタクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-2-イルとの共重合モル比が 35.6 : 15.1 : 49.3 の共重合体であった。この樹脂を「樹脂 (B-10)」とする。

【0180】

合成例 14

メタクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イル 16.13 g、メタクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イル 40.58 g、メタクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-2-イル 43.29 g を 2-ブタノン 200 g に溶解し、さらにジメチルアゾビスイソブチレート 3.99 g を投入したモノマー溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 100 g を投入した 1,000 ミリリットル三口フラスコを 30 分窒素パージしたのち、内容物を攪拌しながら 80℃ に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 4 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して 30℃ 以下に冷却して、メタノール 2,000 g 中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を 2 度メタノール 400 g によりスラリー状で洗浄したのち、炉別し、50℃ にて 17 時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

この樹脂は Mw が 8,900 であり、メタクリル酸 2-エチルアダマンタン-2-イルとメタクリル酸 2-メチルアダマンタン-2-イルとメタクリル酸 5-

オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イルとの共重合モル比が13. 7 : 38. 2 : 48. 1の共重合体であった。この樹脂を「樹脂 (B-11)」とする。

【0181】

合成例 15

アクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル 42. 44 g、アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル 15. 10 g、アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル 42. 46 gを2-ブタノン 200 gに溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート 4. 17 gを投入したモノマー溶液を準備した。

別に、2-ブタノン 100 gを投入した1, 000ミリリットル三口フラスコを30分窒素パージしたのち、内容物を攪拌しながら80℃に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて4時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却して、メタノール 2, 000 g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度メタノール 400 gによりスラリー状で洗浄したのち、炉別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

この樹脂はM_wが10, 200であり、アクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イルとアクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルとアクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イルとの共重合モル比が49. 2 : 15. 3 : 35. 5の共重合体であった。この樹脂を「樹脂 (B-12)」とする。

【0182】

合成例 16

メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル 55. 00 g、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル 11. 70 g、アクリル酸1-エチルシクロペンチル 33. 31 gを2-ブタノン 200 gに溶解し、さらにジメチルアゾビスブチレート 4. 56 gを投入したモノマー溶液を準備した。

別に、2-ブタノン100gを投入した1,000ミリリットル三口フラスコを30分窒素パージしたのち、内容物を攪拌しながら80℃に加熱して、前記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて4時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却して、2-プロパノール／n-ヘプタン=1/2（重量比）の混合溶媒2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、得られた白色粉末を2度2-プロパノール／n-ヘプタン=1/2（重量比）の混合溶媒400gによりスラリー状で洗浄したのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂を得た。

この樹脂はMwが8,500であり、メタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イルとメタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルとアクリル酸1-エチルシクロペンチルとの共重合モル比が53.7:11.1:35.2の共重合体であった。この樹脂を「樹脂（B-13）」とする。

【0183】

合成例17

攪拌機、寒流冷却器および温度計を装着した3口フラスコに、前記式（12-2）で表される繰返し単位を与えるトリエトキシシラン化合物1.52g、前記式（14-1）で表される繰返し単位を与えるトリエトキシシラン化合物1.57g、メチルトリエトキシシラン1.91g、4-メチル-2-ペンタノン15g、1.75重量%しゅう酸水溶液1.31gを加えて、攪拌しつつ80℃で6時間反応させたのち、反応容器を氷冷して反応を停止させた。その後、反応溶液を分液ロートに移して水層を除去し、さらにイオン交換水を加えて有機層を水洗して、反応溶液が中性になるまで水洗を繰り返したのち、有機層を減圧留去した。

得られた樹脂は、Mwが2,000であり、式（12-2）で表される繰返し単位と式（14-1）で表される繰返し単位とのモル比が60:40の樹脂であった。この樹脂を「樹脂（B-14）」とする。

【0184】

〔組成物溶液の調製〕

表 1-1 または表 1-2 (但し、「部」は重量基準である。) に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過して、実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 2 の各組成物溶液を調製した。

実施例および比較例で用いた酸発生剤 (A-1) ~ (A-3) および樹脂 (B-1) ~ (B-14) 以外の各成分は下記の通りである。

他の酸発生剤

- a-1: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート
- a-2: ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート
- a-3: N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

【0185】

酸拡散制御剤

- C-1: トリ-n-ヘキシルアミン
- C-2: トリエタノールアミン
- C-3: 2-フェニルベンズイミダゾール
- C-4: 1,2-ジメチルイミダゾール
- C-5: 3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール

溶解制御剤

- D-1: デオキシコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル

溶剤

- S-1: 乳酸エチル
- S-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- S-3: 2-ヘプタノン
- S-4: γ -ブチロラクトン

【0186】

〔性能評価〕

実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 2 の各液状組成物をシリコンウェハー上にス

ピンコートしたのち、表2に示す条件でPBを行って、表2に示す膜厚のレジスト被膜を形成した。その後、表2に示す条件で露光を行ったのち、表2に示す条件でPEBを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥することにより、レジストパターンを形成した。

【0187】

ここで、露光に用いた装置は、露光光源がKrFエキシマレーザー（表2では「KrF」と表示）の場合、（株）ニコン製「ステッパーNSR2205 EX12B」（開口数0.55）；露光光源がArFエキシマレーザー（表2では「ArF」と表示）の場合、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）；露光光源がF₂エキシマレーザー（表2では「F2」と表示）の場合、ウルトラテック（Ultratech）社製F₂エキシマレーザー露光装置「XLS」（開口数0.60）；露光光源が電子線の場合、日立製作所（株）製直描用電子線描画装置「HL700」（加速電圧30KeV）を加速電圧50KeVに改良した装置をそれぞれ用いた。

【0188】

得られた各レジストパターンについて、下記の方法により性能評価を行った。評価結果を表3に示す。

感度

シリコンウエハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちにPEBを行い、その後現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法を解像度とした。

【0189】

パターン形状

シリコンウエハー上に形成した線幅 $0.25\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) の方形状断面の下辺の寸法 L_a と上辺の寸法 L_b を、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、 $0.85 \leq L_b/L_a \leq 1$ の条件を満足するものを「良好」とし、この条件を満たさないものを「不良」とした。

保存安定性

各液状組成物について、調製後直後の感度、および室温で 1 月間静置後の感度を評価して、1 月間静置後の感度の調製後直後の感度に対する変化量が 10 % 未満のものを「良好」とし、10 % 以上ものを「不良」とした。

【0190】

【表 1】

表 1-1

	感光性酸発生剤 (部)	(B) 酸解離性基 含有樹脂 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶解制御剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (3)	B-5 (65) B-4 (35)	C-2 (0.3)	—	S-1 (250) S-2 (550)
実施例 2	A-2 (2) a-3 (2)	B-5 (70) B-3 (30)	C-1 (0.25)	—	S-2 (800)
実施例 3	A-1 (2) a-3 (2)	B-7 (100)	C-2 (0.3)	—	S-1 (250) S-2 (550)
実施例 4	A-3 (2) a-3 (2)	B-1 (100)	C-4 (0.4)	—	S-1 (800)
実施例 5	A-3 (2) a-2 (1)	B-2 (100)	C-2 (0.3)	—	S-1 (400) S-2 (400)
実施例 6	A-2 (2) a-3 (1)	B-6 (100)	C-2 (0.1) C-4 (0.2)	—	S-1 (250) S-2 (550)
実施例 7	A-1 (3)	B-8 (100)	C-5 (0.25)	D-1 (8)	S-2 (550) S-4 (50)
実施例 8	A-2 (3)	B-8 (100)	C-2 (0.25)	—	S-2 (550) S-4 (50)
実施例 9	A-3 (5)	B-8 (100)	C-2 (0.25)	—	S-2 (550) S-4 (50)
実施例 10	A-2 (4)	B-9 (100)	C-5 (0.25)	—	S-2 (550) S-4 (50)

【0191】

【表 2】

表 1-2

	感放射線性酸発生剤 (部)	(B) 酸解離性基 含有樹脂 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶解制御剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例11	A-2 (4)	B-10 (100)	C-5 (0.25)	—	S-2 (550) S-4 (50)
実施例12	A-2 (4)	B-11 (100)	C-5 (0.25)	D-1 (8)	S-2 (550) S-4 (50)
実施例13	A-2 (4)	B-12 (100)	C-2 (0.25)	—	S-2 (600)
実施例14	A-2 (4)	B-13 (100)	C-2 (0.25)	—	S-2 (550)
実施例15	A-2 (3)	B-1 (100)	C-4 (0.3)	—	S-1 (400) S-2 (400)
実施例16	A-3 (1.5)	B-14 (100)	C-3 (0.1)	—	S-3 (900)
比較例 1	a -1 (5)	B-5 (65) B-4 (35)	C-1 (0.2)	—	S-1 (250) S-2 (550)
比較例 2	a -1 (5)	B-9 (100)	C-1 (0.3)	—	S-1 (400)

【0192】

【表 3】

表 2

	膜厚 (Å)	P B		露光光源	PEB	
		温度 (℃)	時間 (秒)		温度 (℃)	時間 (秒)
実施例 1	5000	100	90	K r F	110	90
実施例 2	5000	100	90	K r F	110	90
実施例 3	5000	100	90	K r F	100	90
実施例 4	5000	120	90	K r F	130	90
実施例 5	5000	120	90	K r F	140	90
実施例 6	5000	100	90	K r F	110	90
実施例 7	3300	130	90	A r F	130	90
実施例 8	3300	130	90	A r F	130	90
実施例 9	3300	130	90	A r F	130	90
実施例 10	3300	130	90	A r F	130	90
実施例 11	3300	130	90	A r F	120	90
実施例 12	3300	120	90	A r F	100	90
実施例 13	3300	130	90	A r F	100	90
実施例 14	3300	130	90	A r F	110	90
実施例 15	3000	120	90	電子線	130	90
実施例 16	1000	130	90	F 2	110	90
比較例 1	5000	100	90	K r F	110	90
比較例 2	5000	130	90	A r F	140	90

【 0 1 9 3 】

【表 4】

表 3

	感度	解像度 (μm)	パターン 形状	保存安定性
実施例 1	320 J/ m^2	0.15	良好	良好
実施例 2	330 J/ m^2	0.15	良好	良好
実施例 3	350 J/ m^2	0.15	良好	良好
実施例 4	350 J/ m^2	0.14	良好	良好
実施例 5	370 J/ m^2	0.16	良好	良好
実施例 6	320 J/ m^2	0.15	良好	良好
実施例 7	382 J/ m^2	0.14	良好	良好
実施例 8	403 J/ m^2	0.14	良好	良好
実施例 9	582 J/ m^2	0.13	良好	良好
実施例 10	443 J/ m^2	0.13	良好	良好
実施例 11	452 J/ m^2	0.13	良好	良好
実施例 12	352 J/ m^2	0.14	良好	良好
実施例 13	337 J/ m^2	0.13	良好	良好
実施例 14	368 J/ m^2	0.13	良好	良好
実施例 15	0.03 C/ m^2	0.14	良好	良好
実施例 16	190 J/ m^2	0.13	良好	良好
比較例 1	360 J/ m^2	0.16	不良	不良
比較例 2	700 J/ m^2	0.16	不良	不良

【0194】

表 3 から、本発明の (A) 酸発生剤を用いたポジ型感放射線性樹脂組成物は、当該酸発生剤を用いない比較例のポジ型感放射線性樹脂組成物に比べて、保存安定性が良好で耐塩基性に優れており、しかも高感度および高解像度であることが明らかとなる。

【0195】

【発明の効果】

本発明の酸発生剤（A1）、酸発生剤（A2）、酸発生剤（A3）および酸発生剤（A4）は、特に、優れた保存安定性を有し、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線、電子線等に感応して高感度である。また、これらの酸発生剤を用いた本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、しかも高感度および高解像度であり、特に、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子製造用の化学増幅型フォトレジストとして極めて有用である。また、本発明のオニウム塩化合物（2）、オニウム塩化合物（3）およびオニウム塩化合物（4）は、特に、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線、電子線等に感応する感放射線性酸発生剤として極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

酸発生剤（A-1）のカチオン部分の質量分析スペクトルを示す図である。

【図2】

酸発生剤（A-2）のカチオン部分の質量分析スペクトルを示す図である。

【図3】

酸発生剤（A-3）のカチオン部分の質量分析スペクトルを示す図である。

【図4】

酸発生剤（A-1）の¹H-NMR分析スペクトルを示す図である。

【図5】

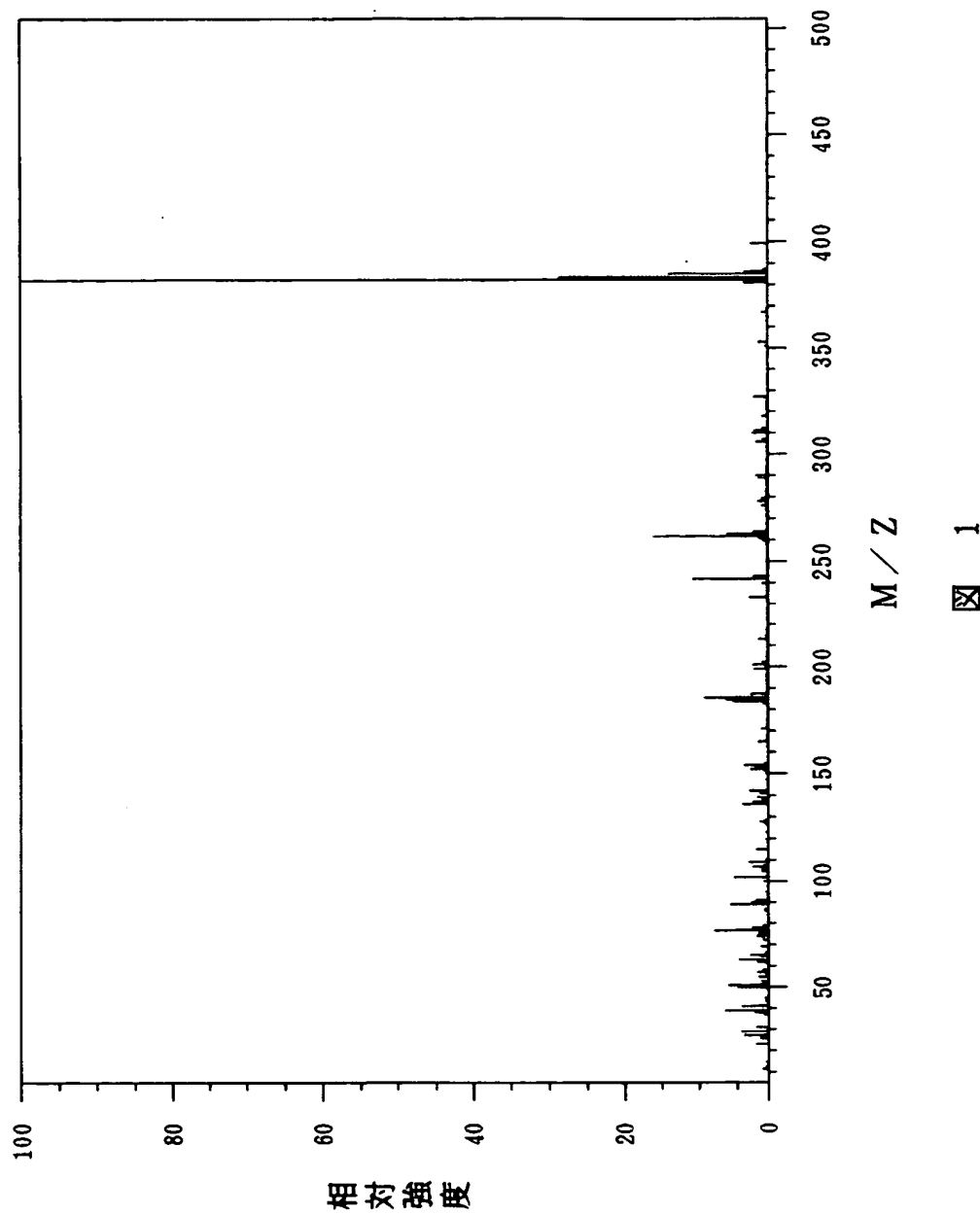
酸発生剤（A-2）の¹H-NMR分析スペクトルを示す図である。

【図6】

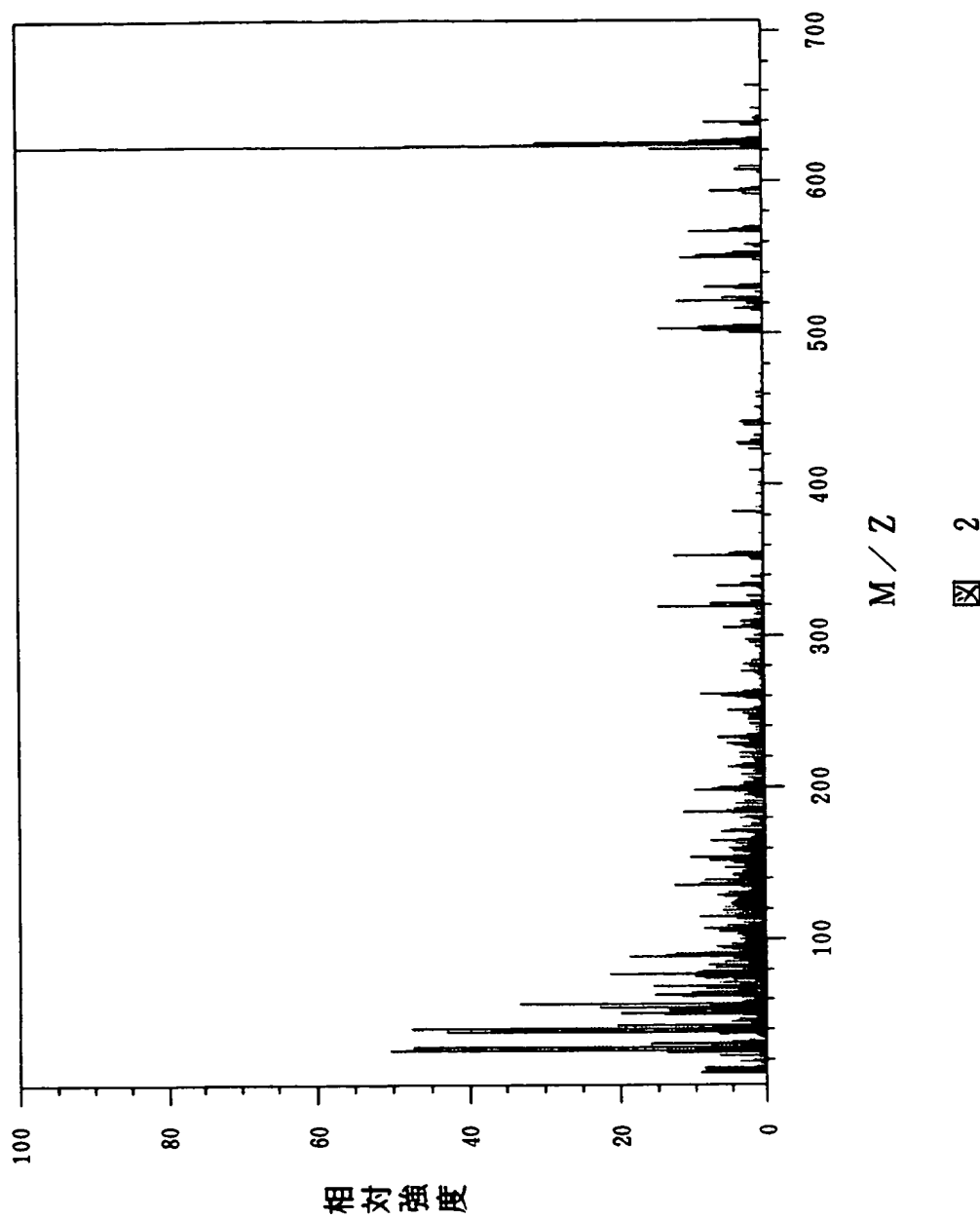
酸発生剤（A-3）の¹H-NMR分析スペクトルを示す図である。

【書類名】 図面

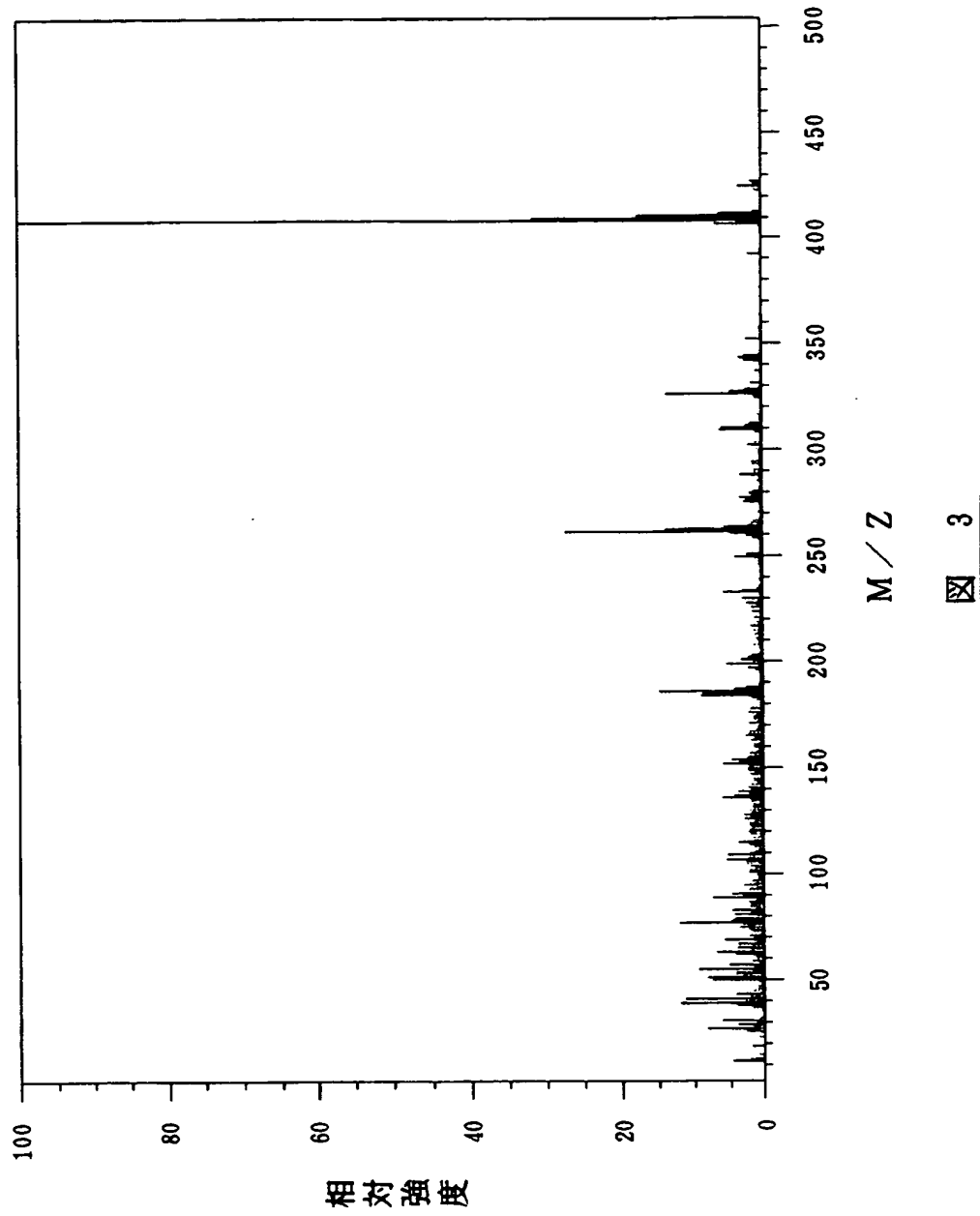
【図 1】



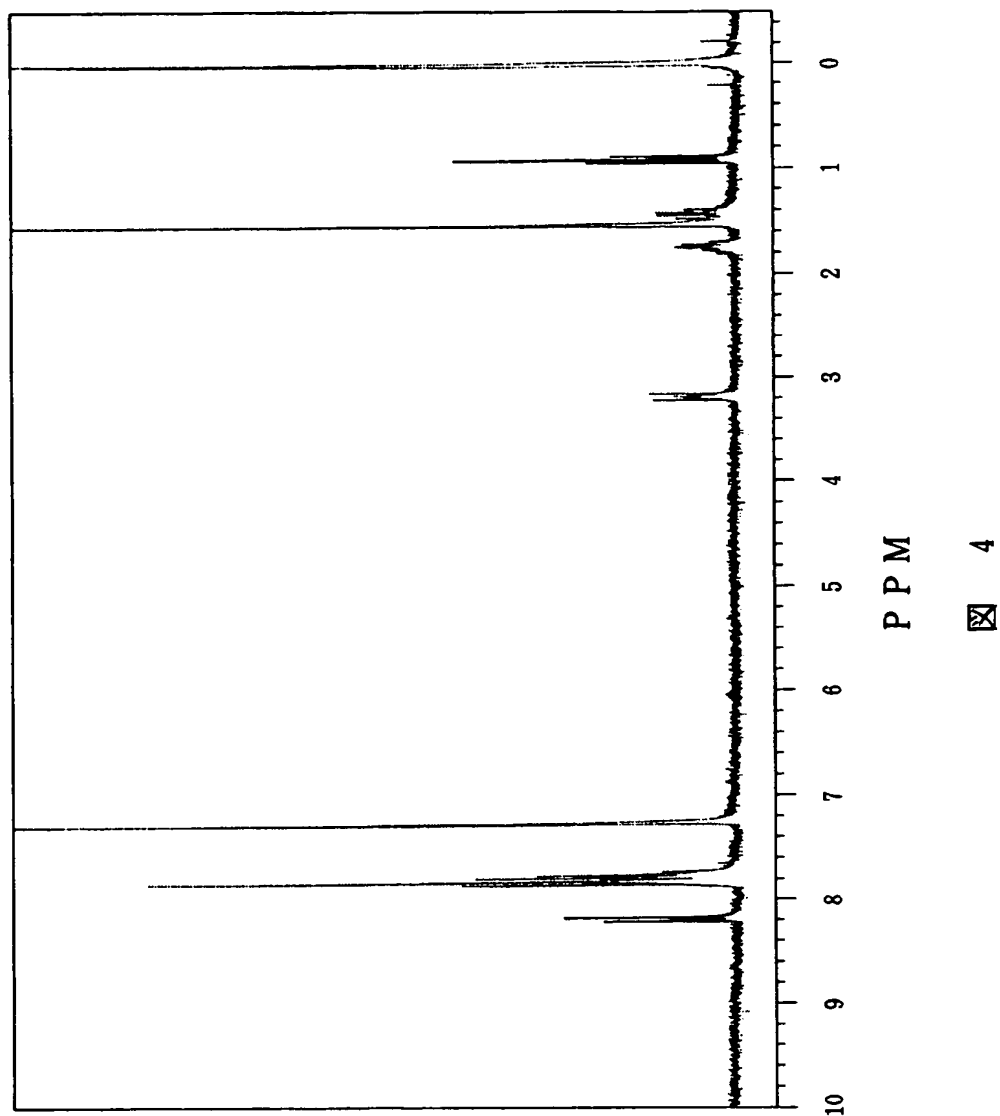
【図 2】



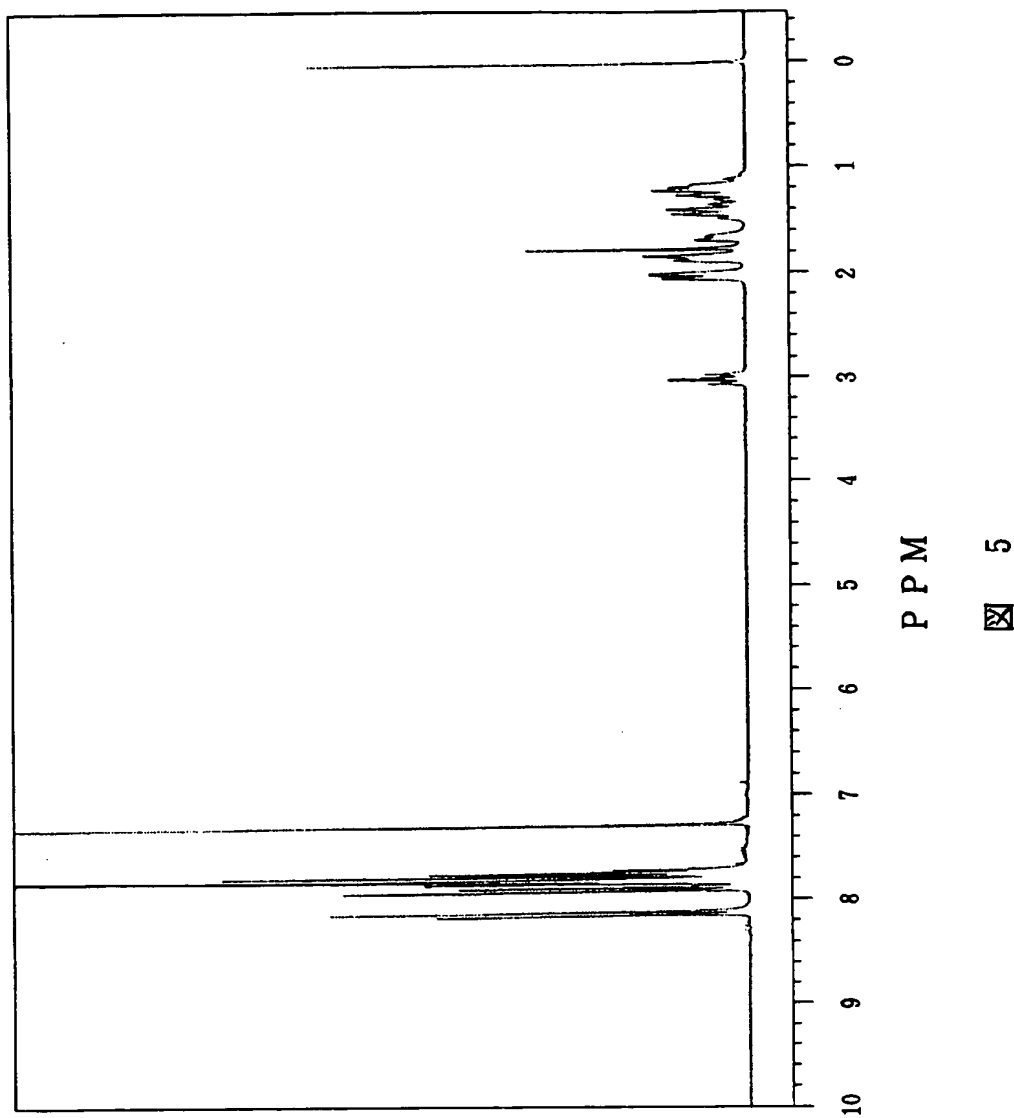
【図 3】



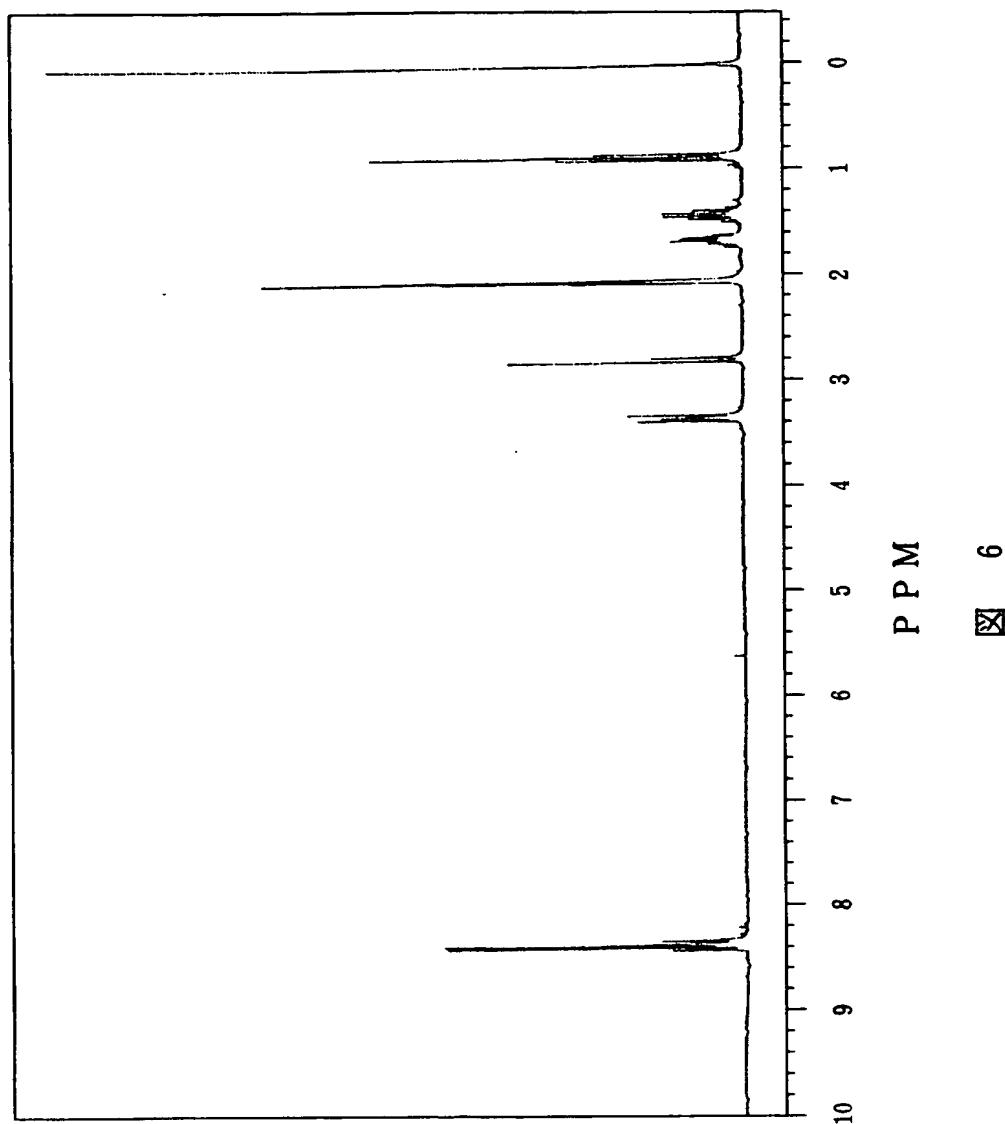
【図 4】



【図 5】



【図 6】



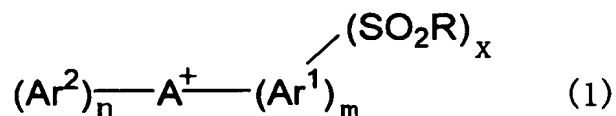
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、高感度で高解像度の感放射線性樹脂組成物に使用される（フォトレジスト用）感放射線性酸発生剤、該感放射線性酸発生剤に好適なオニウム塩化合物、および該感放射線性酸発生剤を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性酸発生剤は、カチオン部分が一般式（１）で表されるオニウム塩化合物を含有する。

【化１】



〔式中、AはIまたはS、mは1以上の整数、nは0以上の整数、xは1～15の整数、Ar¹およびAr²は1価の（置換）芳香族炭化水素基等示し、Rは（置換）アルキル基、1価の（置換）脂環式炭化水素基等を示す。〕

オニウム塩化合物は、カチオン部分が一般式（１）で表され、式中のRが（置換）脂環式炭化水素基である化合物からなる。

ポジ型感放射線性樹脂組成物は、（A）該感放射線性酸発生剤および（B）酸解離性基含有樹脂を含有する。

【選択図】 なし



特願 2002-373531

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.